

ЕКОЛОГІЯ

УДК 543

АНТОНЕНКО Л. П., к.х.н., доц.¹; ЗАДНІПРЯНЕЦЬ Ю. М., магістр¹; ДЗЮБАК О. М., інж.²,
БАБИЧ А. Ю., спеціаліст¹, ТРУБІЙЧУК Р. П., магістр¹

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

² Випробувальна лабораторія продукції нафтохімічної промисловості ДП «МАСМА-СЕПРО»

ВПЛИВ РЕКОНСТРУКЦІЇ НАНОПОРОШКІВ АЛМАЗУ НА ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ Cu^{2+}

Досліджено адсорбційні властивості нанопорошку алмазу детонаційного синтезу АСУД 99р за статичних умов. Наведено порівняльну характеристику нанопорошків алмазу АСУД 99р і АСУД 99. Оброблено криві адсорбції, розраховано константи швидкості.

Ключові слова: адсорбція, нанопорошки алмазу, іони важких металів.

© Антоненко Л. П., Задніпрянець Ю. М., Дзюбак О. М., Бабич А. Ю., Трубійчук Р. П., 2014.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. Важкі метали, що потрапляють у навколишнє середовище внаслідок перероблення металів, виготовлення металоконструкцій, виробництва фарб і добрив, спалювання палива, вивезення сміття, є стійкими хімічними забрудниками з токсичними властивостями [1]. Потрапляючи у водне середовище, вони утворюють гідратовані йони, оксигідрати, іонні пари, комплексні неорганічні та органічні сполуки. Очищення атмосфери, водойм і ґрунтів від них є актуальною інженерною задачею.

Поширеною технологією видалення важких металів із водних середовищ є фільтрування. Вибір фільтрувальних матеріалів є надзвичайно широким: від тканин і фільтрувального паперу до екзотичних матеріалів, наприклад, подрібненої шкаралупи волоського горіха чи іспанського моху. Для більшості процесів розроблені спеціальні фільтрувальні матеріали [2], однак іноді, коли дисперсні системи важко розділити, їх варто поєднувати.

Адсорбційний метод є добре керованим процесом, він дозволяє видаляти забруднення з водного середовища незалежно від їхньої хімічної стійкості. Тому перспективним є розвиток фільтрувально-сорбувальних пристроїв, призначених для локального доочищення питної води.

Одним з ефективних сорбентів іонів важких металів є нанопорошки алмазу детонаційного синтезу. Їхні поверхневі властивості формують спеціальною реконструкцією – термохімічним, хімічним чи електрохімічним обробленням, що зменшує вміст кисневмісних груп на поверхні частинок нанопорошків.

Метою статті є порівняння різних нанопорошків алмазу детонаційного синтезу та розроблення практичних рекомендацій зі створення фільтрувального матеріалу для очищення води від іонів важких металів.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження використовували реконструйований нанопорошок алмазу детонаційного синтезу марки АСУД 99р і порівнювали його адсорбційну здатність із нанопорошком марки АСУД 99, який досліджували раніше [3].

Суспензію адсорбенту змішували з розчином CuSO_4 із таким розрахунком, щоб концентрація йонів міді в суміші становила 200 мг/дм^3 , а вміст адсорбенту – 5 мг/дм^3 . Дослідження здійснювали за постійного перемішування. Проби відбирали через певні фіксовані проміжки часу, сорбент відокремлювали від розчину за допомогою лабораторної центрифуги, після чого визначали залишковий вміст іонів міді (II) в розчині фотометричним методом [4].

У разі використання нанопорошку АСУД 99 протягом перших 10 хв концентрація йонів міді в розчині зменшилася на 23 % і через 25 хв досягла рівноважної (рис. 1). У разі ж використання нанопорошку АСУД 99р концентрація йонів міді протягом перших 5 хв зменшилася на 51 %, а рівноважної концентрації було досягнуто через 15 хв. Таким чином, нанопорошок АСУД 99р, завдяки більшій питомій площі поверхні внаслідок збільшення пористості вуглецю sp^2 -гібридизації, має кращі адсорбційні властивості.

Для математичного оброблення кінетичної кривої сорбції використовували кінетичні моделі псевдопершого (Лагенгрена) та псевдо-другого порядків:

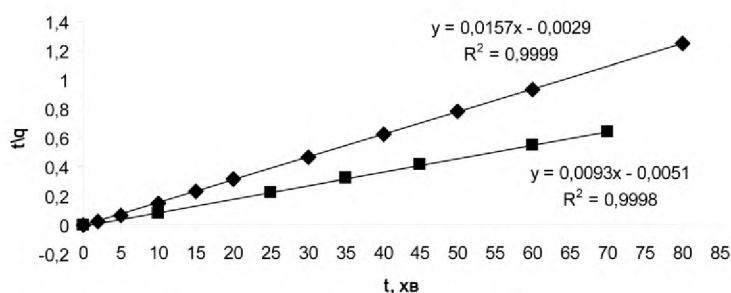


Рис. 1 – Зміна концентрації йонів міді (II) від тривалості контакту з нанопорошками АСУД 99 (■) та АСУД 99р (◆)

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t,$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_{\max}^2) + t/q_{\max}^2,$$

де q_t – кількість іонів міді, адсорбованих у момент часу t , мг/г; q_{\max} – максимальна адсорбція йонів, мг/г; k_1 – константа Ладгергена швидкості реакції псевдо-першого порядку, хв^{-1} ; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$; t – тривалість адсорбції, хв.

Після відповідних розрахунків (табл. 1) отримані параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку.

Таблиця 1 – Розрахункові дані моделі псевдо-першого порядку для АСУД 99р та АСУД 99

Час, хв	$C(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³		q , мг/г		$\ln(q_{\max} - q)$	
	АСУД 99р	АСУД 99	АСУД 99р	АСУД 99	АСУД 99р	АСУД 99
0	162,5	192	7,5	1,6	3,025291	3,28
2	80,0	–	24,0	–	1,410987	–
5	71,0	–	25,8	–	0,832909	–
10	66,0	121,6	26,8	15,68	0,262364	2,52
15	64,0	–	27,2	–	-0,10536	–
20	63,0	–	27,4	–	-0,35667	–
25	–	112,0	–	17,6	–	2,35
30	64,0	–	27,2	–	-0,10536	–
35	–	108,8	–	18,24	–	2,29
40	64,0	–	27,2	–	-0,10536	–
45	–	108,8	–	18,24	–	2,29
50	64,0	–	27,2	–	-0,10536	–
60	64,0	108,8	27,2	18,24	-0,10536	2,29
70	–	108,8	27,2	–	-0,10536	–
80	64,0	–	27,2	–	-0,10536	–

Константу швидкості псевдо-першого порядку, що характеризує енергію взаємодії чи спорідненості йонів металу до адсорбенту, отримано з графічної залежності, побудованої у координатах $\ln(q_{\max} - q_t) - t$ (рис. 2, а). Щоб отримати коефіцієнти кінетичної моделі псевдо-другого порядку, побудовані графічні залежності у координатах $t/q - t$ (рис. 2, б). Після відповідних розрахунків отримані параметри обох кінетичних моделей (табл. 2).

Таблиця 2 – Кінетичні характеристики адсорбції йонів міді (II) нанопорошками алмазу

Адсорбент	Параметри сорбції для кінетичної моделі						
	псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку			
	k_1 , хв^{-1}	q_{\max} , мг/г	R^2	k_2 , $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$	q_{\max} , мг/г	h , $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв})$	R^2
АСУД 99	-0,0105	18,24	0,539	0,0704	18,24	20,16	0,9985
АСУД 99р	-0,0225	27,40	0,342	0,00638	27,40	28,74	0,9990

Установлено, що коефіцієнт кореляції R^2 для моделі псевдо-першого порядку для нанопорошків АСУД 99 і АСУД 99р дорівнює 0,539 і 0,342 відповідно, тоді як для моделі псевдо-другого порядку в обох випадках $R^2 \geq 0,998$. Тобто, модель псевдо-другого порядку адекватніше описує кінетику сорбції йонів міді з розчину солі CuSO_4 нанопорошками алмазу марок АСУД 99 та АСУД 99р.

Висновки. Установлено, що нанопорошки алмазу марок АСУД 99 та АСУД 99р ефективно видаляють іони міді з водних розчинів за статичних умов. Видалення йонів міді відбувається швидше у разі використання нанопорошку АСУД 99р, тому подальші дослідження сорбування важких металів із водних розчинів за динамічних умов доцільно здійснювати саме з цією маркою нанопорошку.

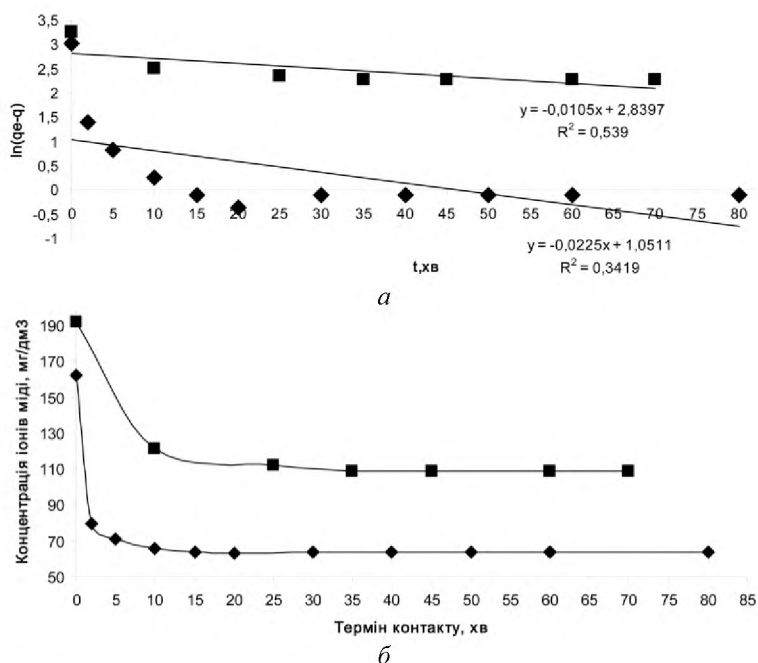


Рис. 2 – Кінетичні моделі псевдо-першого (а) і псевдо-другого (б) порядку для адсорбції іонів міді (II) нанопорошками АСУД 99 (■) та АСУД 99р (◆)

др. // Вісник НТУУ «КПІ». – 2011. – № 1 (7). – С. 80–83.

4. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1984. – 448 с.

Оскільки нанопорошок алмазу є дрібнодисперсним матеріалом, він може досить швидко вимиватися разом із розчином під час фільтрування. Тому для дослідження сорбування міді за динамічних умов буде виготовлено листовий матеріал із композиції целюлозних, каолінових і лавсанових волокон.

Список використаної літератури

1. Купчик Л. А. Особливості сорбції йонів важких металів із сольових розчинів лігноцелюлозними сорбентами / Л. А. Купчик, А. А. Ніколайчук, Н. Ю. Боровіцький // Вісник НТУУ «КПІ». – 2010. – № 2. – С. 60–63.
2. Сравнительный анализ отечественных и зарубежных фильтроматериалов / А. И. Вегера, А. И. Ельшин, В. К. Волков, О. Н. Жаркова // Вестн. ПГУ ; Прикладные науки. – 2000. – С. 69–74.
3. Очищення води від іонів міді нанопорошками алмазу / Л. П. Антоненко, Н. В. Чучуліна, О. П. Хохотва и др.

Надійшла до редакції 01.09.2014

Antonenko L. P., Zadnipyranets J. M., Dzubak O. M., Babich A. U., Trubiychuk R. P.

INFLUENCE OF RECONSTRUCTION NANO-DIAMOND ON WATER PURIFICATION FROM ION Cu^{2+}

Pollution of fresh water with salts of heavy metals is a topical problem in many parts of the world. The demeanor of heavy metals in the tangible environments is complicated and poorly studied. So, their accumulation in wildlife causes a serious anxiety. Therefore the come out of heavy metals in the air, water and soil must be taken under control.

Filtration is one of the most prevalent technologies for removing heavy metals from aqueous environment. Selection of the filter materials is extremely wide: from tissues and filter paper to exotic materials such as crushed walnut shells and Spanish moss. The filter materials are used in all major industries. For most processes were developed special filter materials. However, sometimes it is necessary combination thereof, if the dispersed systems are very difficult for separation.

Sorption technique is a well-managed process. It allows removing dirt extremely wide nature to virtually any residual concentration regardless of their chemical stability. In so doing, there is no secondary pollution. From this perspective is the development tendency of filtering-sorbent devices for local post purification of drinking water.

Among the «nano-forms» of carbon, nano-diamond is closest to the natural state of carbon. Conventional diamond forms a very strong atomic crystalline lattice in which each carbon atom is sp^3 -hybrid state and is connected by single bonds with neighboring four, arranged at the peaks of the tetrahedron. In the formation of bonds involve all the valence electrons of carbon atoms, so it does not conduct electric current and performs an insulator role.

Nano-diamond feature is the ability to control the surface properties of the material for more effective use as adsorbents, catalysts, structurers of composites platforms carriers of medical environments, etc. It is noted that the adsorption capacity of the nano-dispersed diamond is higher than that of known adsorbents such as activated carbon, kaolin and silard.

Keywords: adsorption, nanopowder, ions of heavy metals.

References

1. Kupchuk L. A., Nikolaichuk A. A., Borovitskyi N. Yu. Osoblyvosti sorbtzii yoniv vazhkykh metaliv iz sol'ovykh rozchyniv lihnotseliuloznykh sorbentamy [Features sorption of heavy metal ions from salt solutions lihnotselyuloznykh sorbents] // Visnyk NTUU «KPI». – 2010. – # 2. – P. 60-63.
2. Vegea A. I., Elyshin A. I., Volkov V. K., Zharkova O. N. Sravnitel'nyj analiz otechestvennykh i zarubezhnykh fil'tromaterialov [Comparative analysis of domestic and foreign filtering materials] // Vesti PGU ; Prikladnye nauki. – 2000. – S. 69-74.
3. Antonenko L. P., Chuchulina N. V., Khokhotva O. P., Demyshok T. I., Bozhenko O. M. Ochyschennia vody vid ioniv midi nanoparoshkamy almazu [Water purification of copper ions nanoparoshkamy diamond] // Visnyk NTUU «KPI». 2011. # 1(7), P. 80-83.
4. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennykh stochnykh vod [Analytical chemistry of industrial waste water]. M. : Himija, 1984.

УДК 504.054

ІЩЕНКО В. А., к.т.н., доц.; БЕРЕЗЮК А. П., студ.
Вінницький національний технічний університет

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН У ДОВКІЛЛІ

Проаналізовані можливі теоретичні екологічні впливи процесів перетворення зношених автомобільних шин у довкіллі, в першу чергу, внаслідок їх горіння у місцях несанкціонованого зберігання. Виявлено, що продукти горіння шин, крім того, що самі являють собою небезпечні речовини, також здатні взаємодіяти з іншими речовинами у довкіллі. Проаналізовані хімічні реакції, які при цьому відбуваються, з утворенням великої кількості інших шкідливих речовин (сульфіди, хлориди і сульфати металів, газоподібні сполуки сірки, оксиди вуглецю і азоту та інші).

Ключові слова: зношені автомобільні шини, горіння, екологічний вплив, небезпечні речовини.

© Іщенко В. А., Березюк А. П., 2014.

Постановка проблеми. Під час експлуатації транспортних засобів утворюється велика кількість відходів. Одними з найнебезпечніших із них є зношені автомобільні шини, що складно збирати та утилізувати. Тому актуальним є вивчення способів поводження з ними та оцінювання впливу цих відходів на навколишнє середовище.

Аналіз попередніх досліджень. Висока екологічна безпека зношених шин обумовлена, з одного боку, токсичними властивостями матеріалів, з яких їх виготовлено, з іншого – властивостями понад ста хімічних речовин, що виділяються в навколишнє середовище під час експлуатації, обслуговування, ремонту та зберігання шин [1, 2]. У найбільших кількостях виділяються: продукти розкладання каучуків (мономери), реакційноздатні й токсичні хімічні сполуки (ароматичні вуглеводні – бензол, ксилол, стирол, толуол), попередники канцерогенів (аліфатичні аміни), канцерогени (сірковуглець, формальдегід, феноли). У повітря також надходять сполуки хлору, сірки та азоту, оксиди металів [3].

Метою статті є аналіз можливих впливів на навколишнє середовище перетворень зношених шин.

Виклад основного матеріалу. Основним способом поводження зі зношеними шинами є їхнє спалювання. Значно меншу частину шин переробляють піролізом або механічним обробленням, які потребують більших затрат. Більшість процесів спалювання відбуваються несанкціоновано – громадянами чи організаціями, щоб позбутися відходів або для отримання теплоти (енергії). Підприємства, які спалюють відпрацьовані шини легально, часто не мають належних ресурсів для забезпечення необхідних рівнів очищення газових викидів. Окрім цього, частка шин потрапляє на сміттєзвалища, де часто відбувається самоzapalювання.

Горіння зношених автомобільних шин несе загрозу для навколишнього середовища, оскільки внаслідок цього процесу утворюються речовини першого-третього класів небезпеки – біфеніл, антрацен, флуорентан, пірен, бенз(а)пірен та інші [2]. Біфеніл і бенз(а)пірен є найсильнішими канцерогенами, тому їхня наявність