

УДК 628.477

DOI: 10.15587/2312-8372.2018.152615

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ МЕТОДОМ ФЕРИТИЗАЦІЇ У МАТРИЦІ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ

Кочетов Г. М., Самченко Д. М., Колодько А. О., Ковальчук О. Ю., Пасько А. В.

1. Вступ

Стічні води гальванічних виробництв на сьогодні є одними із найбільш шкідливих продуктів техногенного походження. Інтенсивний розвиток сучасної промисловості, зокрема, електроніки, у світі та Україні вимагає застосування ефективних технологій очистки таких вод з метою збереження навколишнього середовища. Питання поводження із такими відходами наразі не врегульовано достатньою мірою, що обумовлює можливість утворення екологічних проблем та небезпеки для навколишнього середовища.

Для уникнення таких проблем необхідно застосовувати комплексний підхід до переробки відходів гальванічних виробництв не тільки шляхом лише водоочистки, але й більш глибокої переробки отриманих продуктів. Тому дослідження в цьому напрямку є актуальним.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є рідкі та тверді відходи, які отримані в результаті переробки висококонцентрованих стічних вод промислових підприємств методом феритизації. Відпрацьовані висококонцентровані розчини (електроліти, розчин після регенерації іонообмінних фільтрів), згідно із результатами обстеження гальванічних виробництв різних промислових підприємств, складають 2–5 % [1] від загального обсягу стічних вод промислових підприємств. У той же час вміст забруднюючих речовин в них становить 45÷75 % від їх загального об'єму [2]. Стічні води гальванічних виробництв характеризуються значним вмістом високотоксичних сполук нікелю, частка яких сягає до 20 % від загального вмісту важких металів. Викиди таких продуктів у природне середовище призводить, окрім екологічного навантаження на довкілля, також до втрати коштовного металу, природні джерела якого обмежені.

Очистка стічних вод гальванічних виробництв на більшості українських підприємств здійснюється традиційними реагентними методами [3]. Проте такі методи характеризуються також рядом недоліків, що включають не лише підвищені витрати реагентів на процес очищення, але і низький ступінь очистки від іонів важких металів. Крім того, об'ємні осади реагентної очистки стічних вод хімічно нестійкі і погано зневоднюються, що суттєво ускладнює та підвищує вартість їх подальшої утилізації. Тому постає питання необхідності більш глибокої переробки промислових стоків із застосуванням більш ефективних технологій.

Феритизація є одним із найбільш ефективних методів переробки стічних вод, які дозволяють отримати в процесі очищення майже нерозчинні сполуки нікелю та інших важких металів як результат обробки їх іонів лужним реагентом та киснем [4]. Така технологія забезпечує високий ступінь очищення стічних вод від сполук важких металів [5]. Проте в процесі очистки стічних вод, окрім сформованих феритних осадів, також утворюються рідкі відходи з підвищеним вмістом розчинних солей. Отримані тверді та рідкі відходи вимагають подальшої екологічно безпечної утилізації.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження можливості використання продуктів водоочистки промислових стоків методом феритизації як компонентів екологічно безпечних лужних цементів. Це дозволить запропонувати безвідходну технологію переробки стічних вод гальванічних виробництв.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні задачі:

1. Розробити склади цементів із використанням продуктів водоочистки як складових цементу.
2. Дослідити процеси вилуговування іонів важких металів із матриці цементів.
3. Оцінити можливість використання розроблених цементів для виробництва бетонів загальнобудівельного призначення.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Одним з перспективних шляхів комплексної утилізації продуктів очистки промислових стічних вод є їх використання у якості складових компонентів при виготовленні будівельних матеріалів, зокрема, цементів та бетонів на їх основі. Проте таке застосування відходів переробки гальванічних стоків є достатньо проблематичним через високу лужність середовища відходів, що є недопустимим для застосування традиційних портландцементних матеріалів. Також такий варіант є неможливим через недостатньо високі показники іммобілізації іонів важких металів у матриці традиційного портландцементу [6].

Вирішення цих проблем можливе за рахунок використання відходів водоочистки у якості компонентів лужних цементів та бетонів на їх основі:

- рідких – як затворювача цементів;
- твердих – як наповнювача лужних цементів.

Ці цементи розроблені науковою школою Науково-дослідного інституту в'язучих речовин і матеріалів (НДІВМ) ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури (КНУБА) (Україна) [7, 8] і мають унікальні експлуатаційні властивості. Зокрема, можуть містити у своєму складі до 95 % відходів та супутніх продуктів промисловості:

- червоного шламу, паливних зол [9, 10];
- доменних гранульованих шлаків, тощо [11, 12].

Також лужні цементы характеризуються здатністю фіксувати у своїй структурі елементи радіоактивних та важких металів не тільки на фізичному, але й на хімічному рівні [13].

Проте вказані дослідження стосувались лише можливості використання гальванічних стоків у чистому вигляді та у невеликій кількості. Проте дослідженнями [14, 15] показано, що матриця лужних цементів здатна іммобілізувати шкідливі речовини як у твердому, так і у порошкоподібному стані, забезпечуючи надійну фіксацію іонів важких та радіоактивних металів.

Таким чином, результати проведеного літературного аналізу дозволяють припустити, що використання матриці лужних цементів дозволить забезпечити надійну фіксацію іонів важких металів, що містяться у складі продуктів водоочистки стічних вод.

5. Методи дослідження

Продукти водоочистки було представлено рідкими та твердими відходами, які було отримано в результаті переробки висококонцентрованих стічних вод методом феритизації. Результати хімічного аналізу стоків методом атомно абсорбційної спектроскопії [16] наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад основних компонентів обробленої води методом феритизації

№ п/п	Найменування показника	Значення показника
1	Сульфати (SO_4^{2-}), мг/дм ³	25500
2	Хлориди (Cl), мг/дм ³	1186
3	Іони важких металів, мг/дм ³ : – залізо (Fe^{3+}) – нікель (Ni^{2+})	0,10 0,42
4	pH	10,21

Отриманий внаслідок процесу водоочистки осад подрібнювали до фракції 0,5–1 мм. Фазовий склад феритного шламу, отриманого за методом порошкової рентгенівської дифракції [17], зображено на рис. 1.

В якості основного кальцій алюмосилікатного компоненту лужного цементу використовували мелений доменний гранульований шлак виробництва ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» (м. Маріуполь, Україна), розмелений до питомої поверхні 450 м²/кг за приладом Блейна (Німеччина). Також використовували золу сухого відбору Ладижинської ТЕС (м. Ладижин, Вінницька обл. Україна), розмелену до питомої поверхні 800 м²/кг за Блейном. Як лужний компонент використовували соду кальциновану виробництва ПАТ «Кримсода». Для регулювання строків тужавлення цементу використовували лігносульфонат натрію технічний (надалі – ЛСТ) за ТУ 2455-028-00279580-2004.

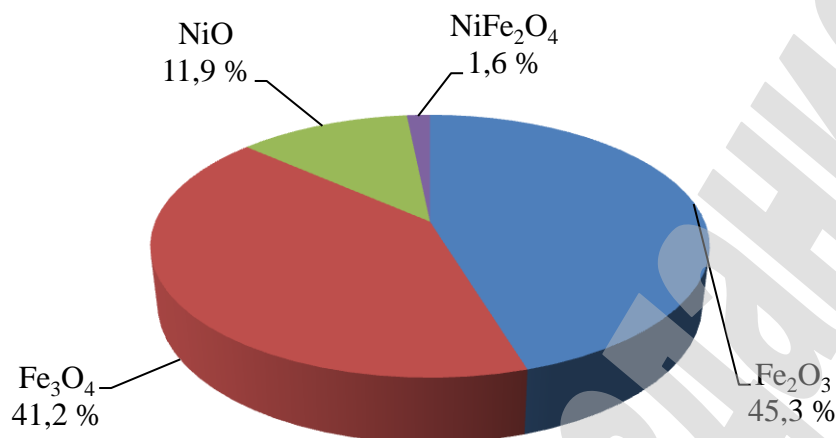


Рис. 1. Фазовий склад феритного осаду

Властивості цементу визначали у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Цементи лужні. Технічні умови» на зразках-балочках цементно-піщаного розчину розміром 4x4x16 мм.

Для вилуговування іонів важких металів із лужних цементів формували циліндри висотою та діаметром 4x3,5 см. Зразки цементу вилуговували в дистильованій воді при температурі 25 °С протягом 28 діб в статичному режимі.

6. Результати досліджень

Експериментальні дослідження було проведено з використанням обробленої методом феритизації води та осаду. Досліджували вплив компонентного складу матеріалу на властивості двох видів лужного цементу: шлаколужного та лужного композиційного (гібридного). Як склади порівняння використовували лужні цементи, затворені технічною водою. Склад цементів, їх технологічні та експлуатаційні властивості наведено у табл. 2.

Аналіз отриманих результатів засвідчив, що введення до складу лужних цементів продуктів очистки промислових стічних вод суттєво не погіршує експлуатаційні властивості матеріалу. Незначне зниження міцності спостерігається при затворенні цементу очищеною стічною водою (як для шлаколужного, так і для лужного композиційного цементу). Крім того, при спільному використанні цієї води як затворювача та феритного осаду як наповнювача відбувається стабілізація міцності матеріалу на рівні показників контрольних складів порівняння. В загальному випадку відхилення міцності модифікованих цементів від аналогів (табл. 2) не перевищує 5–10 %.

Таблиця 2

Склад та властивості лужних цементів з використанням відходів феритної очистки промислових стічних вод

№ скла-ду	Склад цементу, % за масою					Водоцементне відношення, розплив	Міцність при стиску, МПа, після, діб		
	Шлак	Зола	Лужний компонент	Затворювач	Феритний осад		3	7	28
1	66,7	28,6	4,7	технічна вода	–	0,4	23,12	30,62	38,81
2	66,7	28,6		оброблена вода	–		21,25	26,31	35,31
3	65,0	27,8			2,5		20,62	26,93	36,31
4	63,3	27,0			5,0		20,0	26,43	35,31
5	61,5	26,3		7,5	20,0		26,18	36,37	
6	95,3	–		технічна вода	–		28,12	35,62	44,06
7	95,3	–		оброблена вода	–		27,50	21,37	24,06
8	92,8	–			2,5		25,62	31,68	41,25
9	90,3	–			5,0		23,75	29,5	39,31
10	87,8	–			7,5		23,12	32,56	43,18

На рис. 2, 3 наведено експериментальні дані щодо вилуговування важких металів із матриці лужних цементів, які були отримані з використанням відходів очистки промислових стічних вод. Як показує аналіз отриманих результатів, величина вилуговування іонів нікелю і заліза, в першу чергу, залежить від технічних параметрів та способу активації процесу очистки стічних вод. А також від вмісту феритного осаду у складі будівельного матеріалу. Результати вилуговування іонів нікелю та заліза з досліджуваних матеріалів показали надійну фіксацію таких компонентів у структурі матеріалу гібридних лужних цементів. Як видно з отриманих даних, інтенсивне вилуговування іонів важких металів відбувається в перші 7 діб, надалі процес стабілізується. Крім того, аналіз даних рис. 2, 3, свідчить про те, що для більшості досліджених композицій концентрації іонів важких металів внаслідок їх вилуговування відповідають вимогам СанПиН 2.1.4.1074-01 (гранично допустима концентрація (ГДК) заліза становить $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а для нікелю – $0,1 \text{ мг/дм}^3$). Тільки у випадку проведення процесу феритизації з низькотемпературною активацією концентрації важких металів внаслідок їх вилуговування перевищують вказані вимоги Стандарту. Для решти складів показники вилуговування знаходяться в межах вимог.

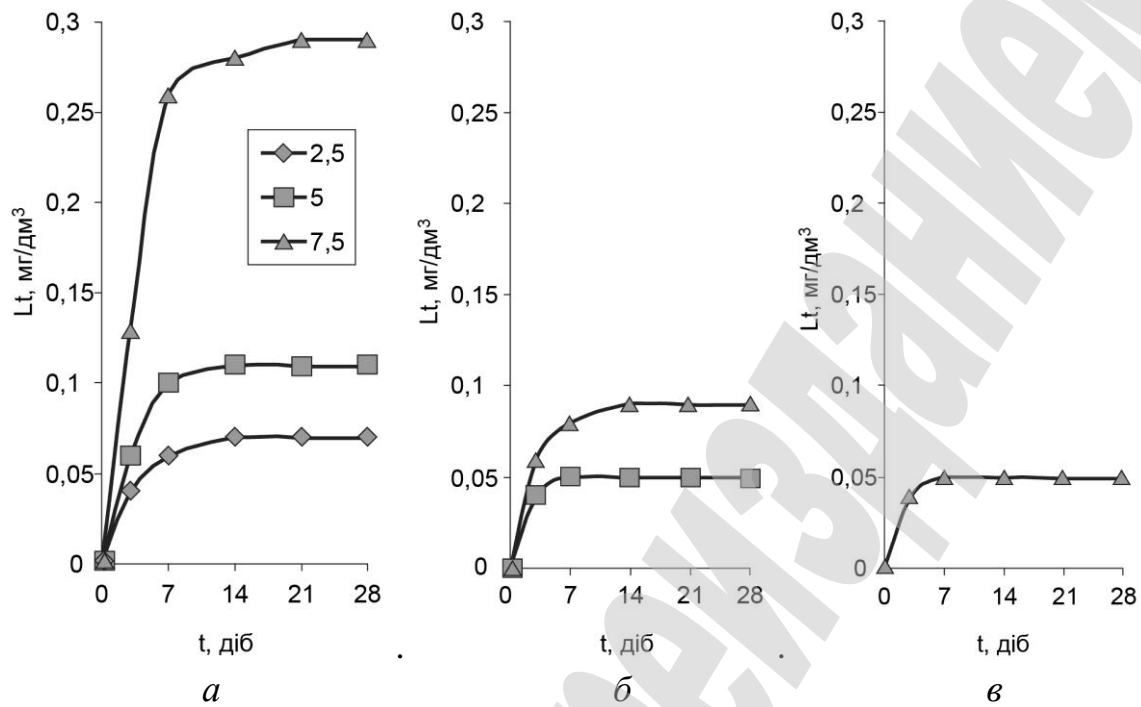


Рис. 2. Зміна показників вилугування іонів нікелю з матриці гібридного лужного цементу залежно від технології активації процесу феритизації: *a* – низькотемпературна активація; *б* – термічна активація; *в* – електромагнітна імпульсна активація

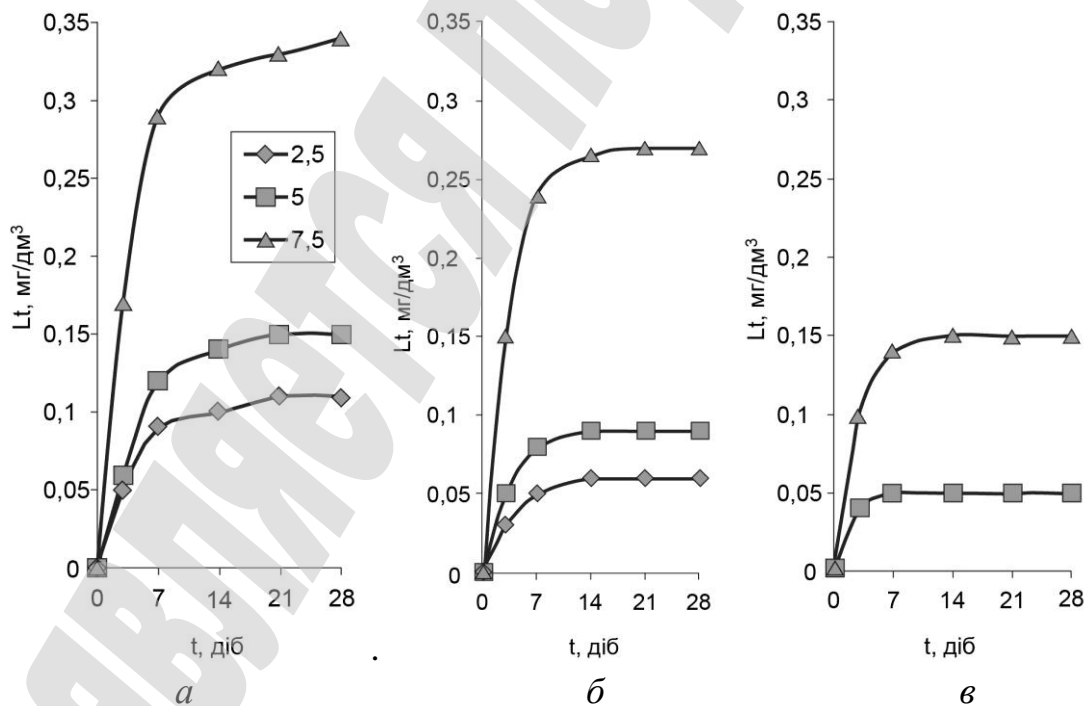


Рис. 3. Зміна показників вилугування іонів заліза з матриці гібридного лужного цементу залежно від технології активації процесу феритизації: *a* – низькотемпературна активація; *б* – термічна активація; *в* – електромагнітна імпульсна активація

Крім того, слід зазначити, що в деяких зразках вилуговування іонів важких металів практично відсутнє (криві на рис. 2, б, в і рис. 3, в). Це можна пояснити тим, що залишкові концентрації іонів важких металів знаходяться нижче допустимого діапазону вимірювання приладу. Відмічено, що здатність до вилуговування іонів важких металів з відходів водоочистки зростає в ряду «електромагнітна імпульсна активація» – «термічна активація» – «низькотемпературна активація». Це може бути пов'язано із зниженням у цій послідовності кількості кристалічних феритних фаз в отриманих зразках осаду.

Можна відзначити, що для лужних цементів, які затворювали водою після процесу феритизації і без введення в їх склад феритного осаду, не відмічено вилуговування іонів важких металів. Це свідчить про їх надійну фіксацію у структурі цементу.

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність використання лужних цементів для локалізації важких металів зі складу продуктів водоочистки. Тому надалі досліджувані цементні суміші було апробовано для виготовлення бетонних сумішей (табл. 3). Також було розглянуто можливість замішування бетонів очищеною водою після процесу феритизації.

Таблиця 3

Склад лужних бетонів із використанням цементу, що містить феритні осади

№	Лужний цемент (кг/м ³)				Пісок, кг	Щебінь (5–20), кг	Вода (W)/очищена вода (E), л	Осадок конуса, см	Міцність при стиску, МПа, діб		
	Шлак	Зола	ЛСТ	Сода					3	7	28
1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
C1	400	–	2	20	850	1130	W185	140	18,29	28,8	39,1
C2	280	120	2	20	850	1130	W185	185	11,01	30,6	45,7
C3	400	–	2	20	850	1130	E185	100	20,0	20,8	43,0
C4	280	120	2	20	850	1130	E185	165	13,6	27,2	41,0

Досліджувані бетони показують високу інтенсивність кінетики набору міцності та досягають 45 МПа у віці 28 діб. Порівняння властивостей отриманого матеріалу із базовим складом доводить, що використання продуктів водоочистки не впливає на міцність бетону навіть у випадку використання великої кількості таких продуктів.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. У порівнянні із аналогами, запропоновані матеріали та технології:

- забезпечують більш високу ефективність очищення промислових стоків гальванічних виробництв;
- відкривають можливість реалізації частини осадів як комерційного продукту;
- забезпечують високу якість води після очищення;
- відкривають можливість повної утилізації всіх шкідливих відходів та супутніх продуктів таких виробництв.

Weaknesses. До слабких сторін запропонованого підходу можна віднести відсутність на сьогодні в Україні виробництва лужного цементу. Це обумовлює необхідність або організації такого виробництва для забезпечення процесу утилізації гальванічних стоків, або імпорту складових такого цементу, зокрема, меленого доменного шлаку, що підвищує вартість всієї технології загалом і кінцевого продукту зокрема.

Opportunities. Водночас, запропонований підхід відкриває можливості організації повністю безвідходної технології переробки відходів гальванічних виробництв. Це не тільки вирішуватиме екологічні проблеми захисту довкілля, але й дозволить отримувати натомість прибутки від реалізації кондиційних феритних осадів та готових будівельних матеріалів або напівфабрикатів.

Threats. Основним ризиком запропонованої технології є людський фактор недовіри до будь-яких матеріалів, що зроблені із використанням промислових відходів. Зменшити такий негативний фактор можливо шляхом отримання як кінцевого продукту комплексної технології бетонних виробів, що експлуатуються за межами житлових приміщень – дорожніх конструкцій, урн, малих архітектурних форм, бруківки, тощо.

8. Висновки

1. Розроблено склади лужних цементів із використанням продуктів водоочистки як компоненту цементу. Встановлено, що при застосуванні рідких відходів феритної очистки води як затворювача лужних цементів, а також при заміні частини шлаколужного або гібридного цементу на феритний осад (у кількості 2,5–7,5 % за масою) суттєво не знижуються експлуатаційні показники цих матеріалів (зниження міцності при стиску у межах 5–10 %). Всі отримані цементы відносяться до марки М400.

2. Досліджено результати вилуговування іонів важких металів із матриці цементу. Результати вилуговування іонів нікелю та заліза з цих матеріалів показали надійну фіксацію важких металів у структурі лужних цементів. Вилуговування іонів нікелю при використанні продуктів технології феритизації із магнітноімпульсною активацією знаходяться у межах 0–0,5 мг/дм³, а заліза – 0,05–1,5 мг/дм³, що відповідає вимогам до питної води. Матеріали на основі цих цементів рекомендуються для використання в будівництві нежитлових будівель і споруд.

3. Розроблено склади бетонів загальнобудівельного призначення із використанням розроблених цементів. Показано, що бетони на основі лужних цементів із використанням продуктів водоочистки характеризуються високими експлуатаційними показниками (39–45 МПа) навіть при умові високого наповнення продуктами водоочистки.

Література

1. Доллина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
2. Kochetov G., Zorya D., Grinenko J. Integrated treatment of rising copper-containing wastewater // Civil and Environmental Engineering. 2010. Vol. 1, Issue 4. P. 301–305.
3. Goldmann A. Modern ferrite technology. Pittsburgh: Springer, 2006. 445 p. doi: <http://doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1>

4. Кочетов Г. М., Науменко І. В., Самченко Д. М. Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю // Проблеми водопостачання та гідравліки. 2014. Вип. 24. С. 59–66.
5. Кочетов Г. М., Самченко Д. М. Удосконалення феритизаційної технології переробки стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу // Водопостачання та водовідведення. 2015. Вип. 3. С. 20–26.
6. Кривенко П. В. Гібридні лужні цементи: структура та властивості // Вісник ДНАБА. Сучасні будівельні матеріали. 2015. Вип. 1 (105). С. 59–63.
7. Kovalchuk O., Drochytko R., Krivenko P. Mix Design of Hybrid High-Volume Fly Ash Alkali Activated Cement // *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1100. P. 36–43. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1100.36>
8. Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes / Krivenko P. et. al. // *Proceed. 19th Internat. Conf. «Ibausil»*. Weimar, 2015. P. 1-0820–1-0827.
9. Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction: Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action Tu1301 NORM4BUILDING). Chapter 7 / Labrincha J. et. al. // *From NORM by-products to building materials*, 2017. 563 p.
10. Immobilizing properties of alkaline cementitious systems / Krivenko P. et. al. // 2nd International Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE. Brno, 2005. P. 613–626.
11. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices / Alonso M. M. et. al. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 159. P. 745–754. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.119>
12. Krivenko P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials // *Journal of Ceramic Science and Technology. Civil Engineering Research Journal*. 2017. Issue 1 (5). P. 5–16.
13. Prentice D. P. Phase evolution of slag-rich cementitious grouts for immobilisation of nuclear wastes // *Advances in Cement Research*. 2018. Vol. 30, Issue 8. P. 345–360. doi: <http://doi.org/10.1680/jadcr.17.00198>
14. Characterisation of a high pH cement backfill for the geological disposal of nuclear waste: The Nirex Reference Vault Backfill / Vasconcelos R. G. W. et. al. // *Applied Geochemistry*. 2018. Vol. 89. P. 180–189. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.11.007>
15. Ruiz-Santaquiteria C., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Alternative prime materials for developing new cements: Alkaline activation of alkali aluminosilicate glasses // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Issue 8. P. 9333–9340. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.111>
16. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009. 784 с.
17. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Москва: МГУ, 1964. Т. 1. 490 с.