

УДК 691.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.160959

## Розробка технології утилізації відходів очищення промислових вод гальванічних виробництв методом феритизації у лужноактивованих матеріалах

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

*Представлені дослідження розкривають ефективний шлях утилізації продуктів водоочистки – їх використання у якості частини лужних цементів та бетонів на їх основі. Широке використання відходів очищення промислових стоків у складі будівельних матеріалів традиційно обмежене завдяки вмісту сполук важких металів у складі відходу. Матеріали, що створюються із використанням таких відходів, традиційно вважаються такими, що несуть небезпеку для здоров'я людини та навколишнього середовища. Використання саме лужних цементів як матриць для зв'язування вказаних відходів та супутніх продуктів дозволяє розв'язати проблему надійного зв'язування важких металів. Встановлено, що основними кристалічними фазами є кальцит, кварц, коецит, гематит та діопсид. Також визначено наявність гелеподібних новоутворень, які у подальшому здатні до рекристалізації у цеолітоподібні фази. Такий склад новоутворень забезпечує залучення іонів важких металів до хімічної структури отриманого матеріалу. Міцність при стиску розроблених лужноактивованих систем із використанням продуктів водоочищення (промислових стоків гальванічних процесів) сягає до 40 МПа у стандартних розчинах. Використання розроблених цементів у бетонах дозволяє сягнути міцності 45 МПа без зміни технологічного процесу виробництва бетону. Вилуговування важких металів з матриці лужних цементів вивчали після витримування до 28 діб шляхом використання атомно абсорбційної спектроскопії. В результаті дослідження було показано, що матриця лужного цементу характеризується високими іммобілізаційними властивостями по відношенню до сполук важких металів (рівень іммобілізації іонів важких металів до 99 %) та дозволяє використовувати продукти очистки промислових стоків у складі лужних цементів та бетонів на їх основі. Застосування такого підходу дозволить не тільки розв'язати питання утилізації небезпечних відходів водоочищення, вирішуючи екологічні проблеми, але й також дозволить отримувати будівельні матеріали загальнобудівельного призначення, що характеризуються високими експлуатаційними властивостями*

*Ключові слова: промислові стоки, технологія феритизації, лужні цементы, феритні осади, вилуговування іонів важких металів*

### 1. Вступ

Однією з актуальних проблем сучасності є очистка і утилізація рідких відходів промислових виробництв. Останнім часом значно збільшилися масштаби забруднення довкілля важкими металами (ВМ), що несуть за собою небезпеку для живих організмів. Тому підвищення екобезпеки за рахунок впровадження

енергоефективного очисного обладнання, розробка маловідходних технологій із замкненими системами ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної промисловості, і зокрема, гальванотехніки. Останнім часом з метою комплексної переробки стічних вод гальванічних виробництв операції з нанесення певних металічних покриттів виділяються в окрему лінію. При цьому з'являється можливість створення локальних систем очистки води [1].

На гальванічних виробництвах найбільш широко застосовуються традиційні реагентні методи, які раніше забезпечували очистку стічних вод відповідно до допустимих норм її скиду у міську каналізацію [2]. Однак у зв'язку з підвищенням цих вимог вода, очищена за реагентним методом, не придатна для повторного використання на підприємстві або скидання в міську каналізацію. В результаті із недостатньо очищеними гальваностоками до водних об'єктів потрапляє значна кількість ВМ, і зокрема, високотоксичних сполук нікелю. Їх частка в стічних водах гальванічних виробництв сягає 20 % від загального вмісту ВМ [3]. Тому актуальним є удосконалення підходів до переробки таких стічних вод, зокрема, застосування концепції, яка спрямована на ефективну очистку води з подальшою утилізацією отриманих продуктів водоочистки.

Одним із найбільш ефективних та перспективних методів утилізації продуктів водоочистки є їх використання як компонентів для виготовлення будівельних матеріалів, оскільки такий підхід дозволяє переробляти та утилізувати велику кількість відходів. Об'єм ринку будівельних матеріалів теоретично дозволяє легко залучити до процесу створення продукції усі відходи процесу водоочистки, що утворюються.

Актуальність роботи у запропонованому напрямку полягає в тому, що на зріла нагальна необхідність утилізації відходів водоочистки, що накопичуються на підприємствах. Такі відходи не можуть бути скинуті у системи каналізаційних стоків через свою небезпеку для навколишнього середовища. Зберігання таких відходів на виробництві також несе підвищені екологічні ризики і погіршує економіку виробництв через необхідність забезпечувати безпечне зберігання та обслуговування таких відходів. Використання ж таких відходів для створення будівельних матеріалів дозволить не тільки зменшити екологічні ризики та економічне навантаження на підприємства, але й також дозволить отримувати додатковий економічний ефекти від реалізації будівельної продукції, а також зведе загальний рівень відходності виробництва майже до нуля. Проте на сьогоднішній день традиційні цементні системи не дозволяють якісно зв'язувати іони важких металів на хімічному рівні та не забезпечують їх іммобілізацію. Необхідним є використання інших видів в'язучих речовин, що здатні забезпечити надійну іммобілізацію важких металів.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

В останні роки особлива увага приділялася розвитку процесів очистки промислових стічних вод з мінімальним обсягом шламів при високому ступеню вилучення іонів важких металів. До одного з таких способів відноситься феритний [3], який є модифікацією реагентного методу очистки. Суть цього методу полягала в тому, що в стічну воду, яка містить іони важких металів, додається

розчин  $\text{FeSO}_4$ . Після додавання луку з подальшою барбатацією киснем або повітрям при температурі 50–80 °С в розчині утворюється ферит, який легко відокремлюється на магнітних фільтрах. Основним реагентом феритизаційної обробки стічних вод служить гідрат сульфату двовалентного заліза  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , що є відходом виробництва двоокису титану або травлення сталі [4].

Слід зазначити, що процес феритизації досить енергоємний, оскільки він відбувається, як правило, при температурі вище 70 °С. Альтернативою високо-температурній активації процесу феритизацією може слугувати очистка стічної води електромагнітними імпульсними розрядами [4]. Застосування електромагнітних імпульсних розрядів дозволяє значно інтенсифікувати процес очистки, скоротити тривалість технологічного циклу [5], енерговитрат, відмовитися від будівництва об'ємних очисних споруд.

Проте в процесі очистки стічних вод цим методом, окрім сформованих феритних осадів, також утворюються рідкі відходи з підвищеним вмістом розчинних солей. Отримані тверді та рідкі відходи потребують подальшої екологічно безпечної утилізації наприклад у виробництві матеріалів різного призначення, а в разі неможливості виготовлення товарної продукції – в захороненні на відкритих звалищах [6]. Такі методи зберігання несуть значну небезпеку навколишньому середовищу та потребують значних фінансових затрат.

Одним з перспективних шляхів комплексної утилізації відходів очистки промислових стічних вод є їх використання у якості компонентів для затворювання та наповнювача лужних цементів [7]. Ці матеріали мають унікальні експлуатаційні властивості та також містять у своєму складі до 95% відходів та супутніх продуктів промисловості (паливних зол [8], доменних гранульованих шлаків [9], тощо [10]). При цьому такі матеріали за своїми властивостями не поступаються аналогам на основі традиційних цементів.

Попередні дослідження показали, що лужні цементи є стійкими до дії агресивного середовища [11], чудово взаємодіють із розчинами сульфатів та хлоридів [12] та володіють значним спектром унікальних експлуатаційних властивостей [13]. Вони дозволяють надійно фіксувати у своїй структурі елементи радіоактивних та ВМ не тільки на фізичному [14], але й на хімічному рівні [15]. Проте такі дослідження не розглядали можливість утилізації продуктів феритизаційної очистки гальваностоків, що суттєво відрізняються за хімічним складом від досліджуваних систем.

Використання продуктів водоочистки (гальванічних шламів) для виробництва будівельних матеріалів в традиційних цементних системах обмежується високим вмістом іонів важких металів у їх складі (Fe, Cu, Zn, Ni, та інші [16]), водночас, можливість їх утилізації є одним із шляхів застосування лужноактивованих цементів та композиційних матеріалів на їх основі [17]. Лужноактивовані цементи та бетони здатні надійно утилізувати залізовмісні відходи із високим вмістом важких металів [18] та мають високі експлуатаційні характеристики [19]. Також вони володіють цілим спектром спеціальних властивостей [20].

В попередніх роботах показано, що основними продуктами гідратації лужноактивованих цементів є C–S–H гель [21], цеоліти [22] та гідрогранати [23]. Такий склад новоутворень дозволяє надійно фіксувати елементи важких мета-



Шлак	37,9	0,35	6,85	–	–	0,106	5,21	44,6	–	–	–	–	–
Зола	50,94	0,94	24,56	13,25	–	0,03	1,98	2,86	0,69	2,69	0,02	–	1,36

Як основний лужний компонент було використано кальціновану соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Для регулювання реологічних властивостей матеріалу використовували лігносульфонат натрію у кількості 0.5 % за масою у порошкоподібному стані.

#### 4. 2. Продукти водоочистки

Процес феритизації проводився на двох лабораторних установках [3]. В першій використовувався термічний спосіб активації розчину ( $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ ); її головні робочі елементи – термостат, термоелектронагрівач (ТЕН), реостат РПШ-5 і компресор з системою розподілу повітря. В другій установці застосовувалась електромагнітна імпульсна активація ( $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ ) з амплітудою магнітної індукції в робочій зоні 0,23–0,43 Тл, діапазоном генеруючих частот до 0,9 кГц і потужністю 30 Вт. Кожен сигнал складався з пакетів імпульсів (по 16 імпульсів у пакеті). Інтервал між пакетами 1300 мс. Період між імпульсами 20 мс. Тривалість імпульсу 35 мс. Основні елементи цієї установки – реактор, електронний блок-корпус, імпульсатори, компресор з системою розподілу повітря. Процес феритизації без додаткової активації проводився на першій установці без під'єднання нагрівальних елементів (ТЕН) при  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Осад, отриманий після феритизації, ущільнювався протягом 2 хвилин в центрифугі ОПн-8 (УХЛ 4.2) ротором РУ-180 Л (Дастам М, Росія) при факторі розділення ( $\Phi_r=3600$ ). Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінюванням на дифрактометрі XRD-6000 (Shimadzu, Японія).

Фазовий склад висушених порошків лужних цементів визначався на автоматизованому дифрактометрі PW-1004 (Philips, Нідерланди). Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналіз проводили на приладі Derivatograf-Q (МОМ, Угорщина) при швидкості нагрівання зразка  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . до температури  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Растрова електронна мікроскопія була реалізована на приладі РЕММА-102 (ТОВ «СЕЛМІ», Україна).

Продукти очистки промислових стоків представлено у вигляді фільтратів (електроліту) та феритних залишків. З одного боку, електроліт це рідина з низьким вмістом іонів важких металів, що є допустимим з точки зору нормативних документів на воду, але, з іншого боку, їхнє подальше скидання до річок чи інших водойм є проблематичним через високий рівень рН ( $\text{pH}=10,21$ ). В той самий час, лужне середовище електроліту сприяє структуроутворенню лужних цементів, оскільки встановлено [28], що замішування таких цементів розчинами сульфатів або хлоридів підвищує експлуатаційні властивості [29]. Результати хімічного аналізу електролітів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад електролітів

№	Властивість	Значення	Метод
1	Сульфати ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), мг/дм <sup>3</sup>	25616	ГОСТ 4389-72
2	Хлориди ( $\text{Cl}^-$ ), мг/дм <sup>3</sup>	1186	ГОСТ 4245-72
3	Іони важких металів, мг/дм <sup>3</sup> : – $\text{Fe}^{\text{заг}}$ – $\text{Ni}^{2+}$	0,1 0,42	ГОСТ 32221-2013
4	pH	10,21	pH-метр

Феритні осади, що отримували різними методами активації процесу феритизації (термічна активація при температурі вище 70 °С, електромагнітна активація), мають високий ступінь кристалічності. Аналіз фазового складу показав наявність оксидів заліза:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а також пероксиду нікелю  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$ . Визначені фази мали феро-магнітні властивості та шпінелеподібну кристалічну ґратку. Кількісний фазовий склад показано на рис. 1.

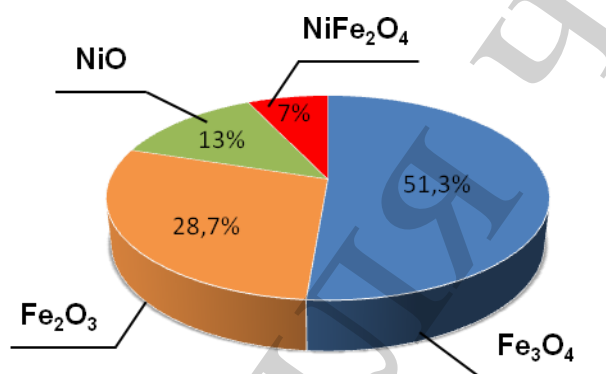


Рис. 1. Фазовий склад феритних осадів

Як видно з рис. 1, за своїм хімічним складом феритні осади містять сполуки важких металів (нікель, заліза) у значній кількості і тому потребують застосування ефективних технологій їх переробки та зв'язування у безпечні сполуки та матеріали, зокрема, із використанням лужних цементів.

## 5. Результати досліджень експлуатаційних властивостей лужноактивованих матеріалів із використанням відходів водоочистки

### 5.1 Дослідження мінералогічного складу новоутворень лужних цементів, що містять продукти водоочистки за методом феритизації

Для дослідження можливості надійної іммобілізації важких металів відходи очистки промислових стоків було використано як компонент лужних гібридних цементів. Феритні осади вводили у кількості 2,5–7,5 % від маси цементу та змішано із електролітом. Склади досліджуваних цементних паст та їх механічні властивості наведено у табл. 3.

Склад та властивості лужних цементів із використанням продуктів водоочистки

№	Склад цементу, %					ТНГ, %	Міцність при стиску, МПа, 28 діб
	Шлак	Зола	Сода	Вода (W)/Електроліт (Е)	Феритні осадки		
Базовий							
1	66,7	28,6	4,7	W	–	26	60,2
2	66,7	28,6	4,7	E	–	25	40,5
Феритизація при 20 °С							
3	65,0	27,8	4,7	E	2,5	27	56,2
4	63,3	27,0	4,7	E	5,0	28	51,2
5	61,5	26,3	4,7	E	7,5	26	58,7
Феритизація з термічною активацією							
6	65,0	27,8	4,7	E	2,5	26	54,5
7	63,3	27,0	4,7	E	5,0	26	62,0
8	61,5	26,3	4,7	E	7,5	26	50,2
Феритизація з електромагнітною активацією							
9	65,0	27,8	4,7	E	2,5	26	55,0
10	63,3	27,0	4,7	E	5,0	26	62,2
11	61,5	26,3	4,7	E	7,5	26	52,7

Згідно із отриманими результатами, можна зазначити, що заміна води електролітом та введення осадів не впливає на консистенцію цементних паст та змінює міцнісні показники у незначних межах.

Дослідження фазового складу новоутворень було проведено для систем, що містили феритних осадів до 7,5 % (склади 1, 2 – базові, 5, 8, 11 – з феритними осадами) (рис. 2). Склад новоутворень представлено у табл. 4.

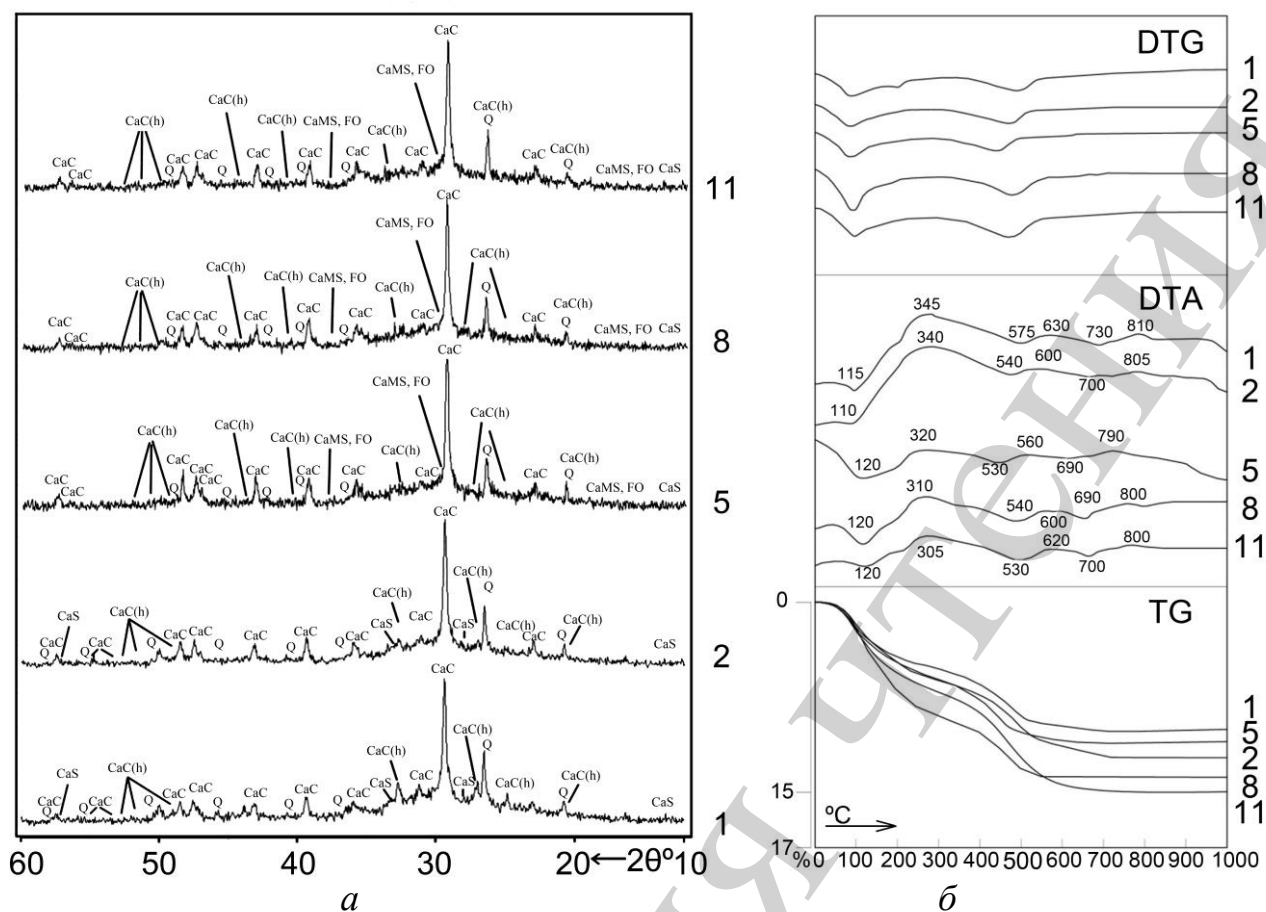


Рис. 2. Результати фізикохімічних досліджень лужноактивованих цементів із використанням продуктів водоочистки: *а* – рентгенофазового аналізу, *б* – диференційно термічного аналізу. Примітка: Ідентифіковані фази: CaC, CaC(h) – кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), Q – кварц ( $\text{SiO}_2$ ), CaMS – діопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), FO – гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), CaS – силікат кальцію ( $\text{CaSiO}_3$ )

Таблиця 4  
Склад новоутворень цементного каменю

Мінерал	Склад, %				
	№1	№2	№5	№8	№11
$\text{CaCO}_3$ кальцит	45,39	61,03	62,24	69,82	68,01
$\text{SiO}_2$ кварц	6,94	7,88	5,69	8,59	8,67
$\text{CaCO}_3$ фатеріт	22,66	10,65	3,07	2,67	1,63
$\text{CaSiO}_3$ силікат кальцію	6,44	4,57	2,80	2,64	2,11
$\text{SiO}_2$ коецит	6,05	4,21	5,50	2,54	3,23
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ діопсид	8,90	6,44	8,55	7,36	8,27
$\text{CaCO}_3$ аргоніт	3,61	5,23	8,43	4,61	6,42

Згідно із результатами фізико-хімічних досліджень встановлено, що основними продуктами гідратації є кальцит (3,029; 2,088; 1,869)  $\text{CaCO}_3$  [30] (рис. 2, *а*), присутність якого підтверджується ефектом при 805–860 °C на кривій ДТА (рис. 2, *б*). Проте, замішування цементу електролітом підвищує вміст кальциту,



уповільнюючи натомість процес кристалізації фатериту. Таким чином, вміст  $\text{CaCO}_3$  підвищується з 45 до 61 % по відношенню до вмісту всіх мінеральних фаз. Введення феритних осадів також призводить до зростання вмісту кальциту до 69 % завдяки зниженню інтенсивності утворення  $\text{CaSiO}_3$ . Вміст кварцу та коециту, що добре ідентифікуються завдяки своїй кристалічній структурі, знаходиться у межах 2–8 % залежно від типу осаду. Таким чином, у випадку термічної або електромагнітної активації зростає вміст кварцу та знижується вміст коециту. Са-Mg новоутворення, представлені діопситом ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), що підтверджуються ефектами на кривій ДТА при 700–800 °С, як правило, мають гелеподібні утворення на поверхні зерен. Частина феритних осадів ідентифікується як гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та становить менше 4 % від вмісту мінеральних фаз.

Поверхня зламу штучного каменю являє собою рівномірно розподілені гелеподібні новоутворення та кальцит (рис. 3). Саме такі гелеподібні (субмікрокристалічні) новоутворення є фазами, що в подальшому здатні до перекристалізації у цеолітоподібні новоутворення і саме до складу таких новоутворень на хімічному рівні інкорпорується іони важких металів.

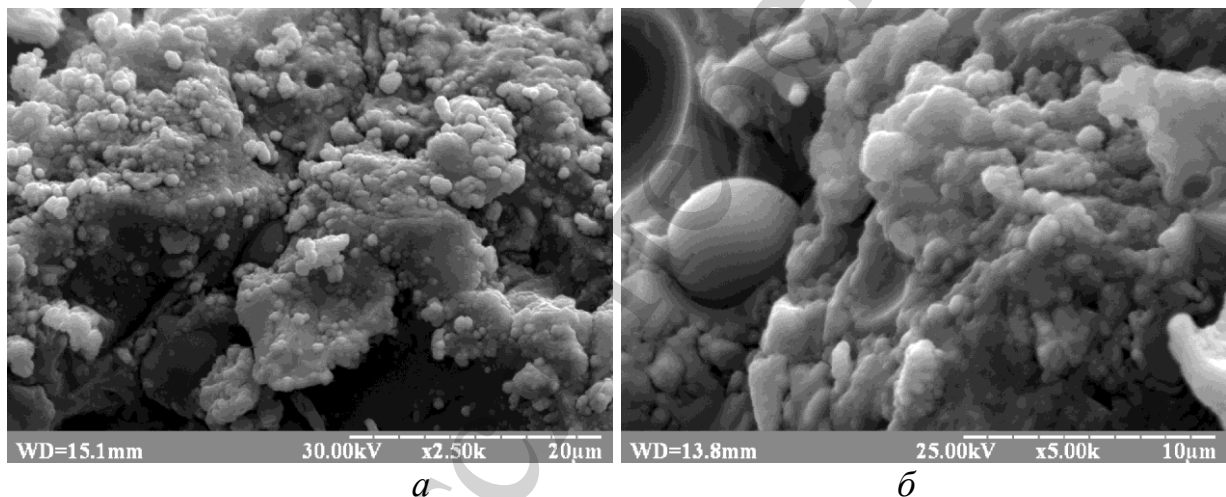


Рис. 3. Поверхня зламу лужного цементу із використанням феритних осадів як складової: *а* – при збільшенні у 2500 раз, *б* – при збільшенні у 5000 раз

Встановлений склад новоутворень потенційно дозволяє отримати високі іммобілізуючі властивості та експлуатаційні показники матеріалів.

## 5. 2. Дослідження експлуатаційних характеристик досліджуваних цементів та бетонів

Вивчення міцнісних характеристик лужноактивованих цементів із використанням продуктів водоочистки проводили у стандартних цементно-піщаних розчинах із використанням рівного водоцементного відношення W/C, а саме 0.4. Досліджувані композиції наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Склад лужного цементу із використанням відходів водоочистки

№	Склад, (%)					В/Ц	Міцність при стиску, МПа, після, діб		
	Шлак	Зола	Сода	Вода/Електроліт	Осади		3	7	28
М 1	66,7	28,6	4,7	W	–	0,4	13,12	20,62	38,81
М 2	66,7	28,6	4,7	E	–	0,4	11,25	16,31	35,31
М 3	65,0	27,8	4,7	E	2,5	0,4	10,62	16,93	36,31
М 4	63,3	27,0	4,7	E	5,0	0,4	10,0	16,43	35,31
М 5	61,5	26,3	4,7	E	7,5	0,4	10,0	16,18	36,37
М 6	95,3	–	4,7	W	–	0,4	18,12	25,62	44,06
М 7	95,3	–	4,7	E	–	0,4	17,50	18,37	34,06
М 8	92,8	–	4,7	E	2,5	0,4	15,62	21,68	41,25
М 9	90,3	–	4,7	E	5,0	0,4	13,75	19,5	39,31
М 10	87,8	–	4,7	E	7,5	0,4	13,12	22,56	43,18

Міцність при стиску розчинів залежить від вмісту феритних осадів у цементу. Так, у випадку вмісту феритних осадів 7.5 % за масою міцність складає 43 МПа у віці 28 діб. Це можна пояснити більш щільною та зв'язаною структурою каменю внаслідок підвищення вмісту кальциту. Склади лужноактивованих цементів із використанням золи винесення характеризуються дещо нижчими міцнісними показниками (35–38 МПа) внаслідок повільного набору міцності, традиційного для золівмісних цементів.

Досліджувані цементы було апробовано для виготовлення бетонних сумішей (табл. 6).

Таблиця 6

Склад лужних бетонів із використанням цементу, що містить феритні осадки

№	Лужний цемент (кг/м <sup>3</sup> )				Пісок, кг	Щебінь (5–20), кг	Вода (W)/Електроліт (E), л	Осадка 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
С1	400	–	2	20	850	1130	W185	140	18,29	28,8	39,1
С2	280	120	2	20	850	1130	W185	185	11,01	30,6	45,7
С3	400	–	2	20	850	1130	E185	100	20,0	20,8	43,0
С4	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 та у порівнянні із базовим складом до-

водять, що використання продуктів водоочистки не впливає на міцність бетону навіть у випадку використання значних кількостей електроліту.

Дослідження морозостійкості бетонів проводили експрес-методом із використанням 5 % розчину NaCl при температурі заморожування  $-45 \pm 5$  °C. Результати досліджень морозостійкості наведено у табл. 7.

Таблиця 7  
Результати дослідження морозостійкості

№	Вага до випр. г	Вага після випр., г.	$\Delta W$ , %	Міцність після випр., МПа	Міцність контр. зразків, МПа	Втрата міцності, %	Кількість циклів	Морозостійкість за ДСТУ Б В.2.7-47-96
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C1	2412	2409	0,12	39,9	39,1	-2,00	4	F150
C2	2417	2412	0,2	46,4	45,7	-1,50	4	
C3	2441	2356	3,48	36,7	43,0	14,65	4	
C4	2429	2400	1,19	34,7	41,0	15,36	4	

Карбонізація бетонів у віці 1 рік складала 6–8 мм, водночас, при використанні золімісного цементу показник карбонізації зменшувався до 2–4 мм (рис. 4).

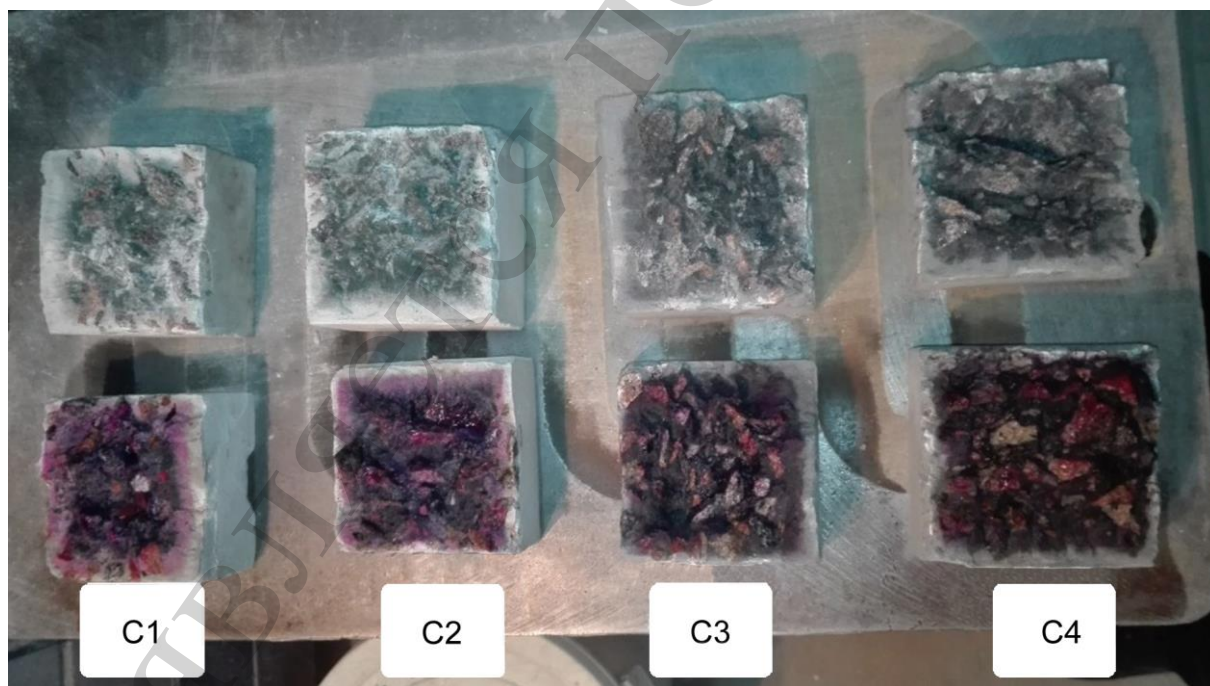


Рис. 4. Карбонізація лужних бетонів із використанням відходів водоочистки

Такі показники карбонізації відповідають показникам карбонізації лужно-активованих матеріалів без додавання відходів водоочистки, що свідчить про те, що введення таких продуктів не погіршує показники матеріалу.

### 5. 3. Дослідження іммобілізуючої здатності матриці лужноактивованих матеріалів по відношенню до іонів важких металів

Надійність іммобілізації продуктів водоочистки може бути підтверджена шляхом вивчення вилуговування важких металів із тіла цементу та бетону. Дослідження проводили із використанням статистичного методу на зразках-циліндрах з висотою 5.0 см та діаметром 2.8 см. Співвідношення об'єму дисперсійного середовища до об'єму дисперсної фази становило 10:1. Оцінка результатів проводилась шляхом визначення вмісту іонів Ni та Fe у середовищі вилуговування методом атомно-адсорбційної спектрометрії у віці 7, 14 та 28 діб. Результати досліджень представлено на рис. 5.

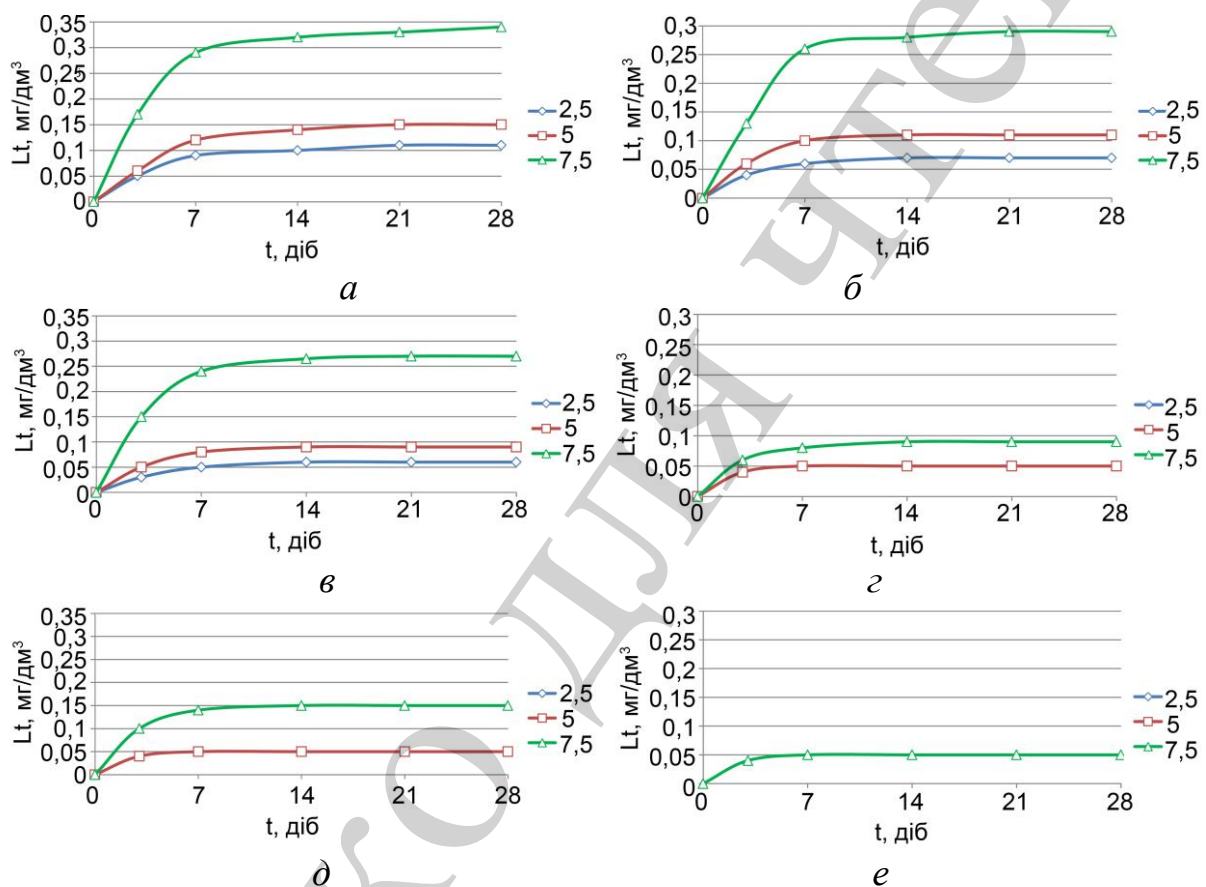


Рис. 5. Результати вилуговування Fe (а, в, д) та Ni (б, г, е) з каменю лужного цементу із використанням продуктів водоочистки залежно від методу активації при очищенні: а, б – без активації, в, г – з термічною активацією, д, е – з електромагнітною активацією. Вміст феритних осадів у складі:  $\blacklozenge$  – 2,5 % за масою;  $\blacksquare$  – 5,0 % за масою;  $\blacktriangle$  – 7,5 % за масою.

Згідно із отриманими результатами можна констатувати, що основна інтенсивність вилуговування важких металів припадає на 7 добу, після чого процес стабілізується. Загальна концентрація важких металів є незначною та 0.32 мг/дм<sup>3</sup> по Fe та 0.28 мг/дм<sup>3</sup> по Ni.

## **6. Обговорення результатів розробки технології утилізації промислових стоків у лужних цементях**

В результаті проведених робіт, з урахуванням попередньо висвітлених результатів [3], розроблений комплексний підхід до утилізації промислових стоків у матриці лужних цементів. Отримано цементні істинні розчини з використанням продуктів очищення промислових стоків, які за своїми міцнісними показниками (міцність при стиску до 40 МПа) не поступаються традиційним аналогам загальнобудівельного призначення. Бетони на основі таких цементів також характеризуються високими експлуатаційними показниками (міцність при стиску до 45 МПа).

Найкращі іммобілізуючі властивості мають композиції з використанням феритних залишків, що отримані за методом електромагнітної активації. Це можна пояснити переорієнтуванням залізовмісних часток у просторі за допомогою електромагнітних імпульсів, що обумовлює їх підвищену активність. Проведені дослідження показали, що саме використання лужних цементів забезпечує високі показники іммобілізації елементів важких металів у структурі цементу і бетону (рівень іммобілізації іонів важких металів становить до 99%). Показано, що елементи важких металів зв'язуються на хімічному рівні, входячи до структури новоутворень отриманих матеріалів, забезпечуючи надійну їх фіксацію. Елементи важких металів входять до структури субмікроструктурних новоутворень лужних цементів, про що свідчать дуже низькі показники вилугування цих металів із матриці. Ідентифікація таких новоутворень за допомогою традиційних методів фізико-хімічного аналізу не є можливою, оскільки їх розмірність є меншою за допустимі для таких методів. Саме такі гелеподібні (субмікроструктурні) новоутворення є основою для майбутньої перекристалізації у цеолітні новоутворення.

Таким чином, було запропоновано використання лужних цементів як матриць для утилізації відходів водоочистки. Показано, що із використанням таких цементів можливо отримувати матеріали загальнобудівельного призначення, що є екологічно безпечними та не поступаються традиційним аналогам за експлуатаційними показниками. Застосування запропонованого підходу щодо використання продуктів очищення промислових стоків як компонента екологічно чистих будівельних матеріалів дозволить отримувати фактично безвідходну технологію утилізації промислових стоків гальванічних виробництв.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на дослідження можливостей підвищення вмісту продуктів водоочищення у складі лужних цементів та бетонів та встановлення впливу різних технологій водоочищення на показники бетонів на їх основі.

### **6. Висновки**

1. Досліджено мінералогічний склад лужноактивованих цементів із використанням продуктів водочистки. Показано, що основними кристалічними фазами є кальцит, кварц, коецит, гематит та діопсит. Також визначено наявність гелеподібних новоутворень, які у подальшому здатні до рекристалізації у цеолітоподібні фази. Такий склад новоутворень забезпечує залучення іонів важких металів до хімічної структури отриманого матеріалу.

2. Міцність при стиску досліджуваних розчинів становить 43 МПа у віці 28 діб, а для бетонів – до 45МПа, що відповідаю показникам традиційних аналогів. Морозостійкість бетону сягає до F150 та залежить від типу продукту водоочистки, що дозволяє використовувати такі матеріали у звичайному будівництві.

3. Доведено високі іммобілізуючі властивості матриці лужноактивованих цементів по відношенню до важких металів зі складу продуктів водоочистки (рівень іммобілізації становить до 99 % за масою). Це дозволяє казати про безпечність використання розроблених матеріалів з екологічної точки зору.

## Література

1. Enhanced phosphate removal from wastewater by using in situ generated fresh trivalent Fe composition through the interaction of Fe(II) on CaCO<sub>3</sub> / Li Y., He X., Hu H., Zhang T., Qu J., Zhang Q. // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 221. P. 38–44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.018>

2. Наказ Державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України від 19 лютого 2002 року N 37. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України.

3. Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method / Kochetov G., Prikhna T., Kovalchuk O., Samchenko D. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 3, Issue 6 (93). P. 52–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797>

4. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92, Issue 3. P. 407–418. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

5. Solidification of borate ion-exchange resins by alkali-activated slag cements / Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Lutskin Y. S., Morozov V. P., Osin Y. N. // *Revista Romana de Materiale / Romanian Journal of Materials*. 2018. Vol. 48, Issue 2. P. 177–184.

6. Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the Fe<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-OH<sup>-</sup> system / Frolov L. A., Pivovarov A. A., Baskevich A. S., Kushnerev A. I. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. Vol. 87, Issue 8. P. 1054–1059. doi: <https://doi.org/10.1134/s1070427214080084>

7. Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals / Fernández-Jiménez A., Garcia-Lodeiro I., Maltseva O., Palomo A. // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102, Issue 1. P. 427–436. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.15939>

8. Recycling Industrial By-Products in Hybrid Cements: Mechanical and Microstructure Characterization / Garcia-Lodeiro I., Taboada V. C., Fernández-Jiménez A., Palomo A. // *Waste and Biomass Valorization*. 2017. Vol. 8, Issue 5. P. 1433–1440. doi: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9679-x>

9. Krivenko P., Petropavlovsky O., Vozniuk H. Development of mixture design of heat resistant alkali-activated aluminosilicate binder-based adhesives // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149. P. 248–256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.138>

10. Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin / Krivenko P., Petropavlovskiy O., Kovalchuk O., Lapovska S., Pasko A. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 4, Issue 6 (94). P. 6–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140324>
11. Effect of mix design inputs, curing and compressive strength on the durability of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-activated high volume fly ash concretes / Velandia D. F., Lynsdale C. J., Provis J. L., Ramirez F. // *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 91. P. 11–20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.028>
12. Kovalchuk O., Grabovchak V., Govdun Y. Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions // *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 230. P. 03007. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003007>
13. Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud / Krivenko P., Kovalchuk O., Pasko A., Croymans T., Hult M., Lutter G. et. al. // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 151. P. 819–826. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.031>
14. Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> / Zhang J., Provis J. L., Feng D., van Deventer J. S. J. // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 157, Issue 2-3. P. 587–598. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053>
15. Bernal S. A., Provis J. L. Durability of alkali-activated materials: Progress and perspectives // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97, Issue 4. P. 997–1008. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12831>
16. Kropyvnytska T., Semeniv R., Ivashchyshyn H. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116. P. 01007. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711601007>
17. The effect of structural characteristics on electrical and physical properties of electrically conductive compositions based on mineral binders / Pluhin O., Plugin A., Plugin D., Borziak O., Dudin O. // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116. P. 01013. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711601013>
18. The Development of Alkali-activated Cement Mixtures for Fast Rehabilitation and Strengthening of Concrete Structures / Pavel K., Oleg P., Hryhorii V., Serhii L. // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 195. P. 142–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.536>
19. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices / Alonso M. M., Pasko A., Gascó C., Suarez J. A., Kovalchuk O., Krivenko P., Puertas F. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 159. P. 745–754. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.119>
20. Krivenko P., Petropavlovskii O., Vozniuk H. Alkaline aluminosilicate-based adhesives for concrete and ceramic tiles // *Revista Romana de Materiale / Romanian Journal of Materials*. 2016. Vol. 46, Issue 4. P. 419–423.
21. Slag-Based Cements That Resist Damage Induced by Carbon Dioxide / Ke X., Criado M., Provis J. L., Bernal S. A. // *ACS Sustainable Chemistry & Engi-*

neering. 2018. Vol. 6, Issue 4. P. 5067–5075. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04730>

22. The efficiency of plasticizing surfactants in alkali-activated cement mortars and concretes / Runova R., Gots V., Rudenko I., Konstantynovskiy O., Lastivka O. // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 230. P. 03016. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003016>

23. From NORM by-products to building materials / Labrincha J., Puertas F., Schroeyers W., Kovler K., Pontikes Y., Nuccetelli C. et. al. // Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction. 2017. P. 183–252. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102009-8.00007-4>

24. Design of Rapid Hardening Quaternary Zeolite-Containing Portland-Composite Cements / Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kruts T., Horpynko O., Geviuk I. // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 761. P. 193–196. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.193>

25. Krivenko P., Kovalchuk O., Pasko A. Utilization of Industrial Waste Water Treatment Residues in Alkali Activated Cement and Concretes // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 761. P. 35–38. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.35>

26. Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation / Kryvenko P., Runova R., Rudenko I., Skorik V., Omelchuk V. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 4, Issue 6 (88). P. 35–41. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.106803>

27. Efficiency of Redispersible Polymer Powders in Mortars for Anchoring Application Based on Alkali Activated Portland Cements / Rudenko I. I., Konstantynovskiy O. P., Kovalchuk A. V., Nikolainko M. V., Obremsky D. V. // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 761. P. 27–30. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.27>

28. Runova R. F., Kochevyh M. O., Rudenko I. I. On the slump loss problem of superplasticized concrete mixes // Admixtures – Enhancing Concrete Performance. 2005. P. 149–156.

29. Shrinkage Behavior of Alkali-Activated Slag Cement Pastes / Omelchuk V., Ye G., Runova R., Rudenko I. I. // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 761. P. 45–48. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.45>

30. Use of a highly dispersed chalk additive for the production of concrete for transport structures / Borziak O., Chepurna S., Zidkova T., Zhyhlo A., Ismagilov A. // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 230. P. 03003. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003003>