

А.О. КОЛОДЬКО, аспірант

Г.М. КОЧЕТОВ, доктор технічних наук

Д.М. САМЧЕНКО, кандидат технічних наук

Київський національний університет будівництва і архітектури

А.В.ПАСЬКО, аспірант

Науково дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів

ім. В.Д. Глуховського

ВИВЧЕННЯ СТІЙКОСТІ ВІДХОДІВ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД У СКЛАДІ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ

Встановлено доцільність використання як очищеної води, так і осадів переробки промислових стічних вод методом феритизації у складі лужних цементів загальнобудівельного призначення. Досліджено кінетику вилуговування іонів важких металів і доведено їх надійну фіксацію у структурі лужних цементів.

Ключові слова: стічні води, феритизація, осади, лужний цемент, вилуговування.

Установлена целесообразность использования в качестве очищенной воды, так и осадков переработки промышленных сточных вод методом ферритизации в составе щелочных цементов общестроительного назначения. Исследована кинетика выщелачивания ионов тяжелых металлов и доказана их надежную фиксацию в структуре щелочных цементов.

Ключевые слова: сточные воды, ферритизация, осадки, щелочной цемент, выщелачивания.

The possibility of using both treated water and sediments after industrial wastewater treatment by ferritation method in the composition of alkaline cements for general construction purpose is established. The kinetics of heavy metal ions' leaching has been investigated and their reliable fixation in the structure of alkaline cements has been proved.

Key words: wastewater, ferritization, sediments, alkaline cement, leaching.

Одними з найбільш розповсюджених забруднювачів навколишнього середовища техногенного походження є стічні води гальванічних виробництв. Тому інтенсивний розвиток сучасної промисловості вимагає застосування ефективних технологій очистки таких вод з метою збереження навколишнього середовища.

Досвід обстеження гальванічних виробництв різних промислових підприємств свідчить про те, що відпрацьовані висококонцентровані розчини (електроліти, розчин після регенерації іонообмінних фільтрів) становлять 2...5% від загального обсягу стічних вод промислових підприємств. У той же час вміст забруднюючих речовин в них становить 45...75% від їх загального об'єму. Стічні води гальванічних виробництв містять значну кількість високотоксичних сполук нікелю, частка яких сягає 20% від загального вмісту важких металів. Викид у довкілля цих стічних вод крім екологічного збитку приводить також до втрати коштовного металу, природні джерела якого обмежені.

Очистка стічних вод гальванічних виробництв на більшості вітчизняних підприємствах здійснюється традиційними реагентними методами [1-3]. Однак, основними їх недоліками є не лише підвищені витрати реагентів на очистку, 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 здорожує їх подальшу утилізацію. Тому виникає необхідність більш глибокої переробки промислових стоків із застосуванням ефективних технологій.

Одним із таких методів є феритизація цих стічних вод, що дозволяє отримати майже нерозчинні сполуки нікелю та інших важких металів, в результаті обробки їх іонів лужним реагентом та киснем повітря. Ця технологія забезпечує високий ступінь очищення стічних вод від сполук важких металів [4-5]. 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 наприклад у виробництві матеріалів різного призначення, а в разі неможливості виготовлення товарної продукції – в захороненні на відкритих звалищах.

Одним з перспективних шляхів комплексної утилізації продуктів очистки промислових стічних вод є їх використання: рідких – як затворювача цементів, а твердо фазових – як наповнювача лужних цементів, які розроблені науковою школою НДІВМ КНУБА ім. В.Д. Глуховського. Ці матеріали мають унікальні експлуатаційні властивості та можуть містити у своєму складі до 95% відходів та супутніх продуктів промисловості (паливних зол, доменних гранульованих шлаків, тощо) [6-8]. Утворені лужні цементи дають можливість надійно фіксувати у своїй структурі елементи радіоактивних та важких металів не тільки на фізичному, але й на хімічному рівні [9].

Виходячи з цього, метою цієї роботи є проведення експериментальних досліджень з утилізації рідких та твердих відходів феритизаційної очистки промислових вод у лужних цементах та вивчення їх хімічної стійкості цих матеріалів.

Методика експерименту. Нами досліджувалися рідкі та тверді відходи, які отримані в результаті переробки висококонцентрованих стічних вод методом феритизації. Результати хімічного аналізу цієї води методом атомно абсорбційної спектроскопії [10] наведено у табл. 1. Отриманий осад водоочистки подрібнювався до фракції 0,5...1 мм. Якісний і кількісний фазового складу ферит шламу, отриманий методом порошкової рентгенівської дифракції [11] зображено на рис. 1.

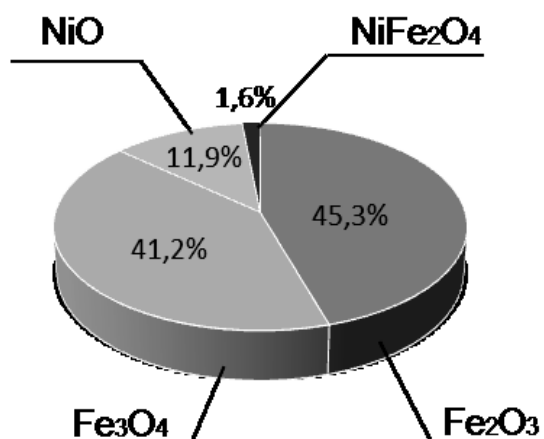


Рис. 1. Якісний і кількісний фазовий склад феритного осаду

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 ^{заг.}) - нікель (Ni ²⁺)	0,10 0,42
4	pH	10,21

Для приготування лужного цементу на основі кальцій алюмосилікатного компоненту використовували мелений доменний гранульований шлак виробництва ПАТ «Завод ім. Ілліча» (м. Маріуполь), розмелений до питомої поверхні 450 м²/кг за приладом Блейна, та золу сухого відбору Ладжинської ТЕС, розмелену до питомої поверхні 800 м²/кг за Блейном. Як лужний компонент використовували соду кальциновану виробництва ПАТ «Кримсода».

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 4 x 3,5 см. Зразки цементу вилуговувались в дистильованій воді при температурі 25 °С протягом 28 діб в статичному режимі.

Результати та їх обговорення. Нами було проведено експерименти з використанням обробленої методом феритизації води та осаду на властивості двох видів лужного цементу: шлаколужного та лужного композиційного (гібридного). Для порівняння використовували лужні цементы, які 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 затворені цементу розчином очищеної стічної води (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 стандартних зразків. В загальному випадку відхилення міцності модифікованих цементів від аналогів порівняння (табл.2) не перевищує 5...10%.

Таблиця 2

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

№ складу	Склад цементу, %					В/Ц 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
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 і 3 наведені експериментальні дані з вилуговування важких металів із зразків 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, що інтенсивне вилуговування іонів важких металів відбувається в перші 7 діб, а далі процес стабілізується. Крім того, аналіз даних рис. 2 і 3, свідчить про те, що для більшості досліджених композицій концентрації іонів важких металів внаслідок їх вилуговування відповідають вимогам СанПиН 2.1.4.1074-01 (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. Крім того, слід зазначити, що в деяких зразках вилуговування іонів важких металів практично відсутнє (криві на рис. 2б, в і 3в). 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». На нашу думку це пов'язано із зниженням у цій послідовності кількості кристалічних феритних фаз в отриманих зразках осаду.

Варто відзначити, що для лужних цементів, які затворювалися 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.

Висновки. В результаті проведених робіт показано принципову можливість створення ефективних екологічно чистих будівельних матеріалів на основі лужних цементів з використанням продуктів очищення промислових стічних вод. 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 суттєво не знижуються експлуатаційні показники цих матеріалів. Всі отримані нами зразки цементів відносяться до марки М400. Результати вилуговування іонів нікелю та заліза з цих будівельних матеріалів показали надійну фіксацію важких металів у структурі лужних цементів. Матеріали на основі цих цементів рекомендуються для використання в будівництві нежитлових будівель і споруд.

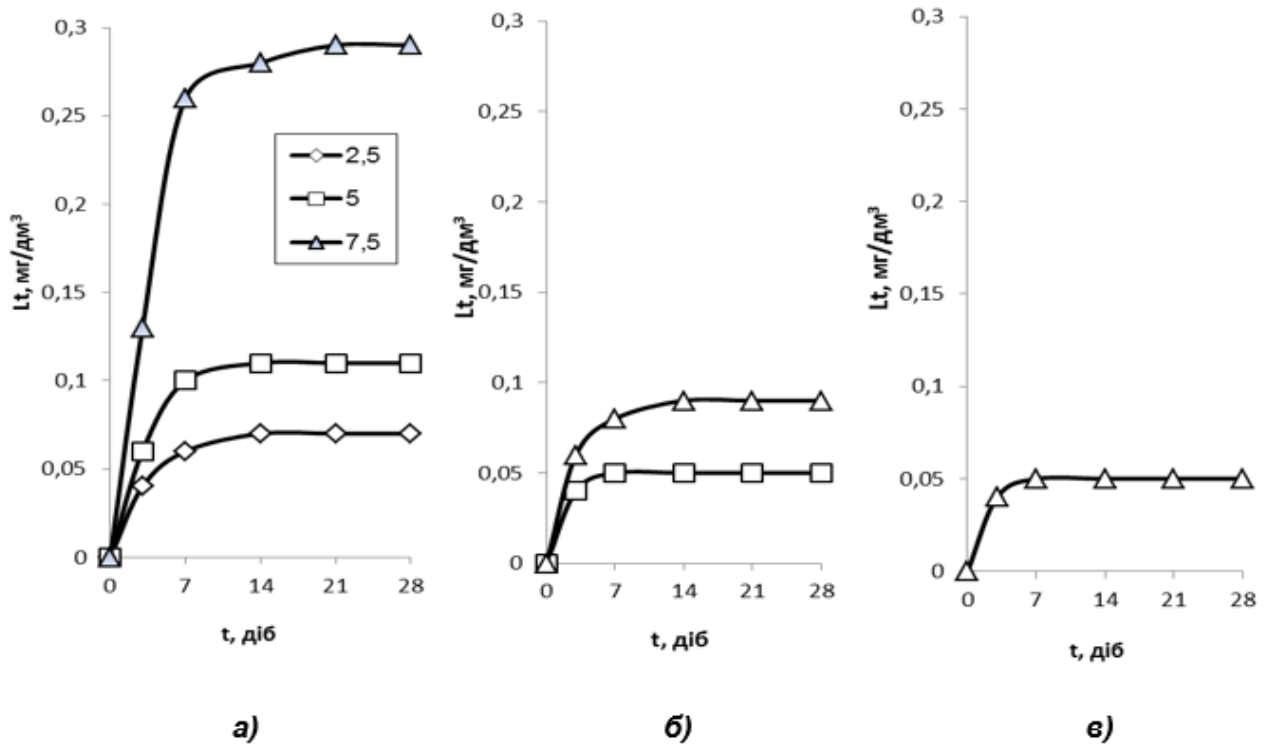


Рис. 2. Кінетика вилугування іонів нікелю з матриці гібридного лужного цементу: \diamond , Δ , \square – вміст феритного шламу, %; активація процесу: а – низькотемпературна активація; б – термічна; в - електромагнітна імпульсна

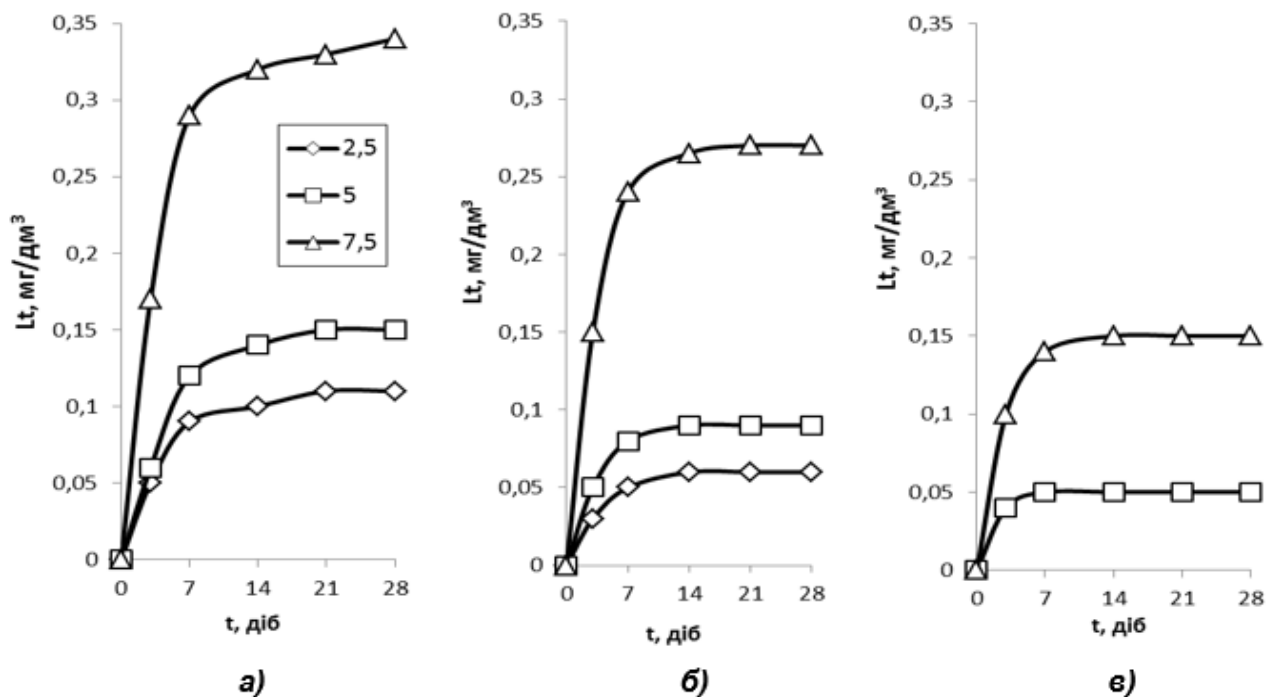


Рис. 3. Кінетика вилугування іонів заліза з матриці гібридного лужного цементу: \diamond , Δ , \square – вміст феритного шламу, %; активація процесу: а – низькотемпературна активація; б – термічна; в – електромагнітна імпульсна

Список літератури

1. *Доллина Л.Ф.* Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
2. *Kochetov G., Zorya D., Grinenko J.* (2010). Integrated treatment of rising cooper-containing wastewater. Civil and Environmental Engineering. Vol.1, n. 4. pp. 301-305.
3. *Goldmann A.* (2006). Modern ferrite technology Springer, Pittsburg, USA, 445.
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: Наук.-техн. Зб. 2014р. 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. Вип. 3, 2015. С. 20-26.
6. *Кривенко П.В., Ковальчук О.Ю.* Гібридні лужні цементи: структура та властивості // Вісник ДНАБА. Сучасні будівельні матеріали. Випуск 1 (105). 2015. С. 59-63.
7. *Kovalchuk O.Yu., Drochitka R., Krivenko P.V.* Mix design of high volume alkali activated cement // Advanced Materials Research, Vol 1100, pp. 36-43.
8. *Krivenko P., Cao H., Weng L., Petropavlovskii O., Kovalchuk O.Yu.* Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes // Proceed. 19th Internat. Conf. "Ibausil". Weimar (Germany). 2015. P. 1-0820 – 1-0827.
9. *Krivenko P., Petropavlovsky O., Gelevera A., Jukov N.*: Immobilizing properties of alkaline cementitious systems. 2nd International Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, ISBN 80-214-2853-8, Brno, 2005, P. 613-626.
10. *Пупышев А. А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
11. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ. М.: МГУ, 1964. Т. 1. 490 с.

Стаття надійшла до редакції 30.11.17