

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури



Колодько Антон Олександрович

УДК 628.4

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ПЕРЕРОБКА ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ
ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії Київського національного університету будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Кочетов Геннадій Михайлович,
Київський національний університет будівництва і
і архітектури, професор кафедри хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», завідувач кафедри екології та
технології рослинних полімерів

кандидат технічних наук,
Кирилюк Олександр Степанович,
Національна академія Служби безпеки України,
старший науковий співробітник науково-дослідної
лабораторії

Захист відбудеться «23» грудня 2019р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.056.05 Київського національного університету будівництва і архітектури, 03037, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31 та на сайті університету knuba.edu.ua.

Автореферат розісланий « » листопада 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

М.В. Суханевич

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема техногенного забруднення навколишнього середовища з кожним роком все більше загострюється і набуває глобальних масштабів. На сьогодні в Україні діють декілька тисяч гальванічних виробництв, токсичні стічні води, а також відходи очистки води яких становлять особливу небезпеку для живих організмів внаслідок канцерогенної та мутагенної дії сполук важких металів. Зараз найпоширенішим методом очищення стічних вод вітчизняних гальванічних виробництв є реагентний, який не забезпечує належну ефективність очищення води і призводить до утворення великих обсягів токсичних гальванічних шламів. Під впливом атмосферних опадів з них вимиваються в ґрунт та водні об'єкти іони важких металів, тим самим наносячи невиправну шкоду всій екосистемі. Оскільки в Україні на підприємствах і звалищах щорічно накопичується близько 1 млн. тон шламів, проблема ефективного управління цими відходами набуває все більшого значення.

Серед пріоритетних напрямків досліджень в галузі природно-техногенної безпеки в нашій країні особлива увага приділяється заходам з переробки та знешкодження токсичних відходів. Однак існуючі технології вимагають застосування багатостадійних процесів з використанням великої кількості хімічних реагентів, електроенергії і потребують значних капітальних вкладень. Тому для вирішення цієї проблеми актуальною є подальша розробка і впровадження екологічно надійних, маловідходних та енергоощадних технологій, що дозволяють ефективно утилізувати шлами і створювати замкнуті системи оборотного водопостачання на виробництві.

Одним з перспективних методів переробки та подальшої утилізації рідких і твердих гальванічних відходів є метод феритизації. Використання цього методу дозволяє отримати нешкідливі і хімічно стійкі феритні сполуки важких металів в результаті обробки розчину лужним реагентом та киснем повітря. Крім того, цей метод забезпечує високий ступінь вилучення важких металів. Однак, традиційна феритизація досить енергоємний процес, оскільки здійснюється, як правило, при температурах вище 60°C. Також невирішеною залишається подальша переробка висококонцентрованого розчину сульфату натрію, що отримується внаслідок феритизації.

Таким чином, для вирішення зазначених вище проблем важливою і актуальною є розробка інноваційної комплексної технології переробки гальванічних відходів удосконаленим феритизаційним методом, який спрямований на вилучення з гальванічних відходів токсичних важких металів з мінімізацією утворених осадів та раціональне використання води, сировини та енергії в системі гальванічного виробництва.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України № 5ДБ-2018 «Розробка комплексної очистки промислових стічних вод з використанням відходів у виробництві бетону», номер державної реєстрації 0118U002018.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств шляхом розробки маловідходних та енергоощадних методів комплексної переробки токсичних гальванічних відходів феритизаційним методом.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- на основі даних моніторингу об'єктів розміщення гальванічних відходів зробити оцінку екологічного ризику гальванічних шламів, визначити за її допомогою оптимальні форми управління цими відходами виробництв;
- провести комплексний аналіз сучасних екологічно безпечних методів переробки та утилізації промислових відходів, які містять сполуки важких металів;
- вивчити можливість надійної утилізації гальванічних шламів удосконаленим методом феритизації з використанням енергоощадних способів активації реакційної суміші;
- провести експериментальні дослідження впливу основних технологічних параметрів процесу феритизації на ступінь вилучення важких металів та фізико-хімічні властивості осадів;
- вивчити хімічну стійкість феритизованих осадів та здійснити математичну обробку експериментальних результатів;
- дослідити перспективу введення продуктів феритизації в лужні цементи та визначити експлуатаційні та екологічні властивості цих матеріалів;
- розробити технологічну схему комплексної технології переробки гальванічних відходів та виконати техніко-економічне та екологічне обґрунтування процесу.

Об'єктом досліджень – екологічна безпека в сфері поводження з небезпечними відходами гальванічних виробництв.

Предметом досліджень – інноваційні процеси утилізації токсичних гальванічних відходів феритизаційним методом.

Методи досліджень. Експериментальні результати отримано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: вольтамперометрії, рентгенографії, рН-метрії, растрової електронної мікроскопії. Визначення фізико-механічних властивостей отриманих осадів (вологості, густини, індексу центрифугування) та лужного цементу (міцності на стиск) здійснювалось за методиками згідно чинним нормативам. Дослідження хімічної стійкості феритизованих осадів та лужних цементів на їх основі проводилось згідно європейської методики (EN 12457-1:2002 Part 1).

Наукова новизна одержаних результатів:

- за результатами моніторингу запропоновано систему оцінювання екологічної небезпеки гальванічних шламів, що дозволило забезпечити підґрунтя для формування управлінських рішень щодо переробки цих відходів;
- розроблено наукові засади безпечної переробки токсичних гальванічних відходів на основі енергоощадного методу феритизації для додержання нормативів щодо шкідливих впливів на довкілля, збереження та відновлення навколишнього середовища;

- вперше експериментально досліджено і науково обґрунтовано вплив характеристик електромагнітних імпульсних розрядів основних технологічних параметрів феритизації на перебіг процесу та фізико-хімічні властивості отриманих осадів;

- виявлено закономірності феритизаційного вилучення іонів важких металів в залежності від швидкості аерації киснем повітря та способу активації реакційної суміші;

- подальшого розвитку набули дослідження з утилізації феритизованих осадів в складі лужних цементів, які показали, що при вмісті в шихті до 10 % мас. осаду можливо отримати цемент марочної міцності;

- на основі експериментів з вилуговування іонів важких металів в нейтральному та агресивних середовищах встановлено екологічну безпечність феритизованих осадів та лужних цементів з використанням цих осадів.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблені рекомендації щодо превентивних заходів із екологічної безпеки прилеглих до підприємств територій та запобігання впливу на здоров'я людей токсичних гальванічних відходів;

- створено екологічно безпечну маловідходну технологію утилізації гальванічних відходів з удосконаленням феритизаційного методу, яка спрямована на досягнення необхідного ефекту вилучення іонів важких металів з отриманням води для повторного використання на виробництві;

- проведені дослідження дозволили підвищити енергоефективність процесу феритизаційної переробки гальванічних відходів з вилученням іонів важких металів більш ніж на 40 % за рахунок використання електромагнітного імпульсного способу активації реакційної суміші;

- запропоновані комплексні рішення переробки гальванічних відходів сприяють зниженню техногенного навантаження на навколишнє середовище завдяки мінімізації утворених осадів та зменшення ресурсоспоживання;

- розроблені рекомендації подальшої екологічно безпечної та економічної утилізації вторинних продуктів переробки гальванічних відходів III класу небезпеки;

- результати дисертаційної роботи впроваджені в рамках виконання проекту УНТЦ № 6363 „Розробка нової технології синтезу магнітних нанопорошків для комплексної очистки промислових стічних вод" на заводі Pinter Muvek, м. Кецель.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених процесів та засобів на практиці, що відображено у наукових працях:

Особистий внесок здобувача у наукові роботи, що були написані у співавторстві:

- вивчено фізико-механічні властивості лужного цементу з використанням продуктів очистки стічних вод та розроблено склад бетонів на їх основі [1, 4];

- розроблено склади лужних цементів із використанням продуктів водоочистки як компоненту цементу, досліджено вилуговування іонів важких

металів із матриці матеріалу та доведено їх надійну фіксацію у структурі лужних цементів [2];

- визначено вплив основних технологічних параметрів процесу очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів при різних способах активації процесу феритизації та виконано комплексні дослідження фазового складу і фізичних властивостей осадів [3];

- розроблено процес комплексної очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів методом феритизації та показана економічна доцільність застосування електромагнітного імпульсного способу активації розчину для ініціювання процесу переробки [5];

- досліджено кінетику вилуговування іонів важких металів із феритизованих осадів у лабораторних умовах та досліджено вплив на даний процес рН та температури [6];

- досліджено кінетику вилучення іонів важких металів при очистки стічних вод гальванічних виробництв при різних способах активації процесу феритизації та виконано дослідження фазового складу отриманих осадів [7];

- визначено вплив електромагнітних імпульсних розрядів на процес вилучення іонів нікелю при очистки стічних вод гальванічних виробництв методом феритизації. [8].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були представлені на 7 наукових конференціях: III – IV міжнародних науково-практичних конференціях «Водокористування: технології, споруди, менеджмент» (м. Київ, 2016 – 2017 рр.); VII міжнародній науковій конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (м. Харків, 2017 р.); VII міжнародній науково-практичній конференції «Інтегровані енергоефективні технології в архітектурі та будівництві: енергоінтеграція-2017» (м. Київ, 2017 р.); VI International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management (Chania, Greece, 2018); XV International Specialised Conferences on Small Water and Wastewater Systems (Haifa, Israel, 2018); 74 науково-технічній конференції Харківського національного університету будівництва та архітектури (м. Харків, 2019 р.);

Публікації. За темою дисертації опубліковано 8 друкованих праць, в тому числі 5 – у наукових фахових виданнях України; з яких 1 робота – у виданні, внесених до міжнародної наукометричної бази Scopus; 1 – у періодичному науковому виданні України, 2 – в матеріалах доповідей міжнародних конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 160 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, п'яти розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 205 сторінок і включає 51 рисуноків, з них 22 рисуноків на 22 окремих сторінках, 34 таблиці, з них 5 таблиць на 5 окремих сторінках, список використаних джерел із 172 найменувань на 19 сторінках та 5 додатків на 5 сторінках.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, відзначено особистий внесок автора роботи, подано відомості про апробацію досліджень та публікації, структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури щодо форм знаходження токсичних важких металів у гальванічних відходах та їх впливу на екосистему та здоров'я людини. Здійснено огляд методів переробки та утилізації важких металів із гальванічних шламів та відпрацьованих травильних розчинів промислових виробництв. Наведені загальні відомості і дана класифікація гальванічних відходів, що утворюються при проведенні технологічних процесів, пов'язаних з промивкою деталей, нанесенні гальванічних покриттів та очисткою стічних вод.

Проведено аналіз сучасного стану поводження з гальванічними відходами та показано, що в зв'язку з шкідливою дією на навколишнє середовище особливо токсичних сполук важких металів екологічній безпеці гальванічних виробництв пред'являються підвищена увага.

Здійснено аналіз науково-технічної та патентної інформації, стосовно існуючих методів переробки та утилізації гальванічних відходів. Проаналізовано наукові розробки А.К. Запольского, С.М. Епоєна, Л.Ф. Доліни, Г.К. Лобачова та ін., а також іноземних науковців, зокрема Сона С., Кларка Р., Аудіна А. та ін. Вони характеризуються комплексністю підходу з можливістю створення систем повторного використання очищеної води та цінних продуктів переробки. Один з таких методів – феритизаційний, який дозволяє організувати маловідходне виробництво з мінімальним впливом на навколишнє середовище. В цілому питання феритизаційної переробки гальванічних відходів розглянуто у працях В.О. Терновцева, М. Д. Гомелі, О.В. Ковальнової, В.В. Семенова, Мандаока С., Голдмана А., Луї Дж., Клапера Д., Тамаура Дж. та ін.

На підставі виконаного аналізу робиться висновок, про доцільність і необхідність розробки інноваційної комплексної ресурсозберігаючої переробки гальванічних відходів удосконаленим феритизаційним методом з можливістю надійної переробки та утилізації відходів.

У **другому розділі** запропоновано систему оцінювання екологічної небезпеки цих відходів, розглянуті методи дослідження гальванічних відходів – шламів реагентної очистки стічних вод та висококонцентрованих технологічних розчинів.

В роботі представлено комплексну систему оцінювання екологічної небезпеки гальванічних шламів, яка враховує ступінь техногенного навантаження цих відходів на атмосферу, водні об'єкти та ґрунт (рисунок 1). Запропоновано управлінські рішення у сфері екологічного поводження з гальванічними відходами. Для розв'язання пріоритетних проблем у сфері поводження з відходами, які віднесені до III класу небезпеки, насамперед,

необхідно вживати заходи щодо мінімізації обсягів утворення, максимально можливої утилізації відходів із застосуванням новітніх технологій, а також знешкодження тих відходів, які не підлягають утилізації.

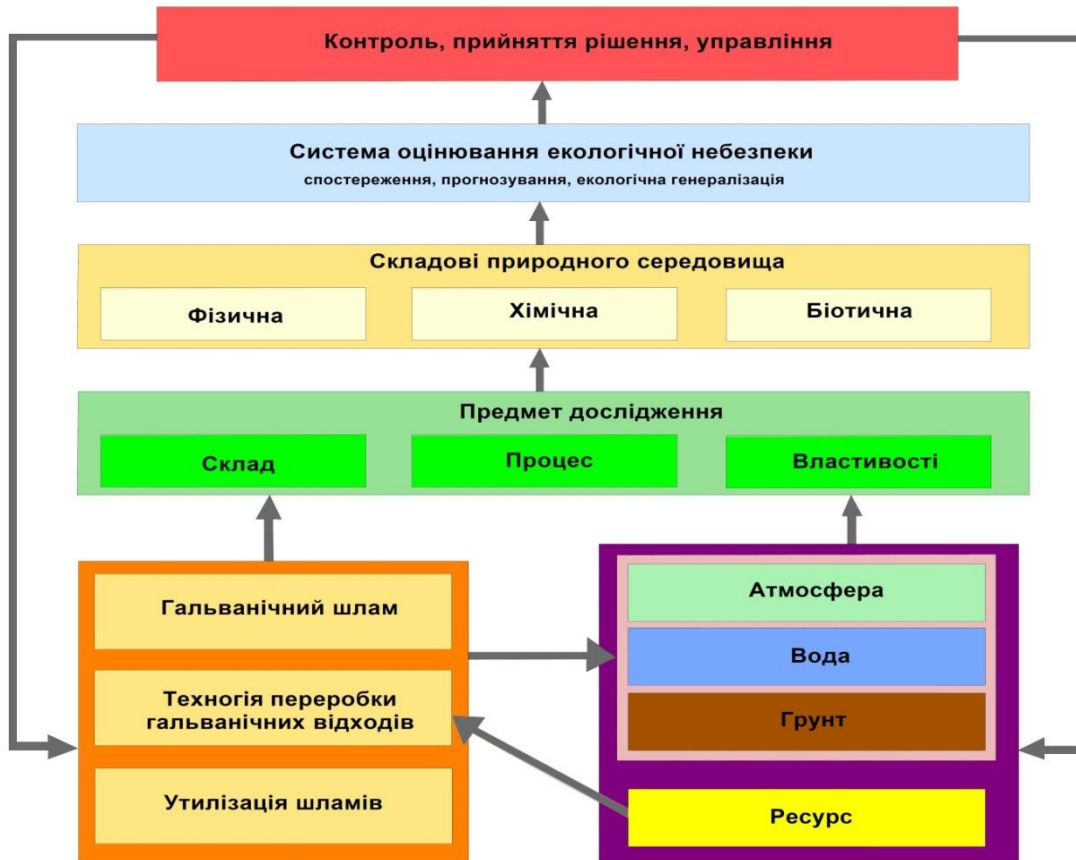


Рисунок 1 – Структура екологічного моніторингу гальванічних шламів

Створено експериментальну установку феритизаційного реактора. Установка передбачає використання електромагнітного імпульсного способу активації реакційної суміші з метою зменшення питомих витрат електроенергії на переробку гальванічних відходів. Експериментальні дослідження проводилися з амплітудою магнітної індукції 0,086 і 0,298 Тл, частотою імпульсів від 0,1...1000 кГц і потужністю 35..... 120 Вт.

Розроблено лабораторні стенди комплексної переробки відходів з використанням традиційної термічної та удосконаленої електромагнітної імпульсної активації процесу феритизації.

Наведено методики фізико-хімічних досліджень гальванічних осадів та розчинів, а також перелік приладів на яких проводились експерименти.

Для планування досліджень використовувався повний факторний експеримент (ПФЕ), який дозволяє реалізувати всі можливі поєднання рівнів факторів в процесі переробки гальванічних відходів. Побудовано матрицю планування ПФЕ для основних двох факторів (величини рН та співвідношення концентрацій іонів важких металів), які впливають на процес структуроутворення феритизованих осадів.

Наведено характеристики сировинних матеріалів для отримання лужних

цементів при утилізації феритизаційних осадів. Кількісний і якісний фазовий склад феритизованих осадів та лужних цементів вивчали методами рентгенівської дифрактометрії та електронної мікроскопії. Хімічну стійкість матеріалів в нейтральному та агресивному середовищах визначали згідно EN 12457-1:2002 Part 1 шляхом вилуговування іонів важких металів.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень вилучення іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn) з переведенням їх у хімічну стійку кристалічну речовину, використовуючи метод феритизації. Визначено основні технологічні параметри, які впливають на структуроутворення кристалічних фаз в процесі феритизації: загальна концентрація іонів важких металів (C_{Σ}); співвідношення концентрації іонів феруму до сумарної концентрації іонів інших важких металів Ni, Cu, Zn (Z); величина рН; швидкість аерації (v) реакційної суміші киснем повітря (O_2).

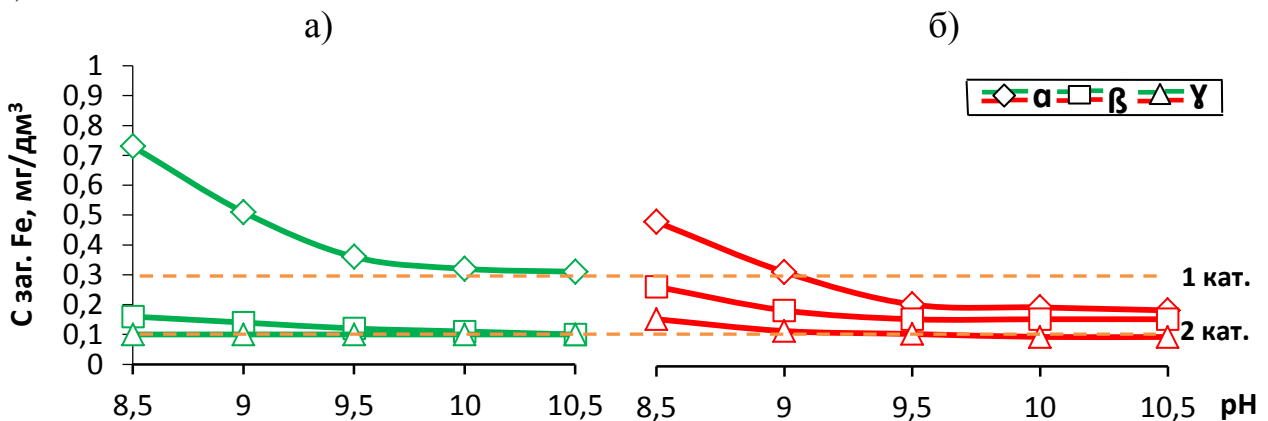
В роботі проведено два етапи досліджень з удосконалення процесу феритизації. На першому етапі вивчали процес феритизації при різних способах активації та режимних характеристиках генерації електромагнітних імпульсних розрядів. Під час проведення експерименту сталими залишалися технологічні параметри феритизації: $C_{\Sigma} = 10,41$ г/дм³; $Z = 4/1$; рН = 10,5; $v = 0,15$ м³/год та час процесу переробки $\tau = 25$ хв. Як показують результати експериментів, при всіх досліджених способах активації процесу феритизації (низькотемпературному, термічному, електромагнітному імпульсному) залишкова концентрація іонів важких металів в обробленому розчині знаходилась в межах від 0,05 мг/дм³ до 3,0 мг/дм³. Це свідчить про те, що процес феритизації забезпечує високий ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші, який сягає значень $> 99,7\%$, а отже за цим показником переважає інші методи переробки рідких гальванічних відходів. Якість очистки відповідає вимогам до води 1-ої категорії, яка використовується на гальванічних виробництвах.

Також значна увага приділялась вивченню структури отриманих феритизаційних осадів. Рентгенографічні дослідження свідчать про високу кристалічність осадів, за виключенням зразка низькотемпературної активації. В осадах ідентифіковані феромагнітні фази (Fe, Ni, Cu, Zn)Fe₂O₄, (FeNi)O(OH) з кубічною структурою. Вміст феритних фаз в осаді сягав 90 %. Показано, що найкращі результати щодо залишкових концентрацій важких металів та кристалічної структури отриманих осадів були досягнуті при електромагнітній імпульсній активації процесу з режимними характеристиками: амплітудою магнітної індукції 0,298 Тл; частотою імпульсів від 0,5 до 10 Гц; кількістю пакетів імпульсів та імпульсів в пакеті 4 і 10, відповідно; тривалість імпульсу від 50 до 1000 мс, інтервали між імпульсами від 50 до 1000 мс, між пакетами 10 с.

На другому етапі проводились експериментальні дослідження основних технологічних параметрів процесу феритизації при різних способах активації. Вивчення впливу величини рН на залишкову концентрацію іонів Fe, Ni, Cu, Zn після переробки вихідного розчину феритизацією проводили в діапазонах

значень рН 8,5 ÷ 10,5. Вихідна концентрація іонів важких металів змінювалась від 5,34 до 20,01 г/дм³. Під час проведення експерименту сталими залишалися інші технологічні параметри феритизації: співвідношення концентрацій іонів важких металів 4/1, час перебігу процесу 25 хв. Швидкість аерації киснем повітря в процесі становила 0,15 м³/год. Проведеною серією експериментів встановлено (рисунки 2 і 3), що залишкові концентрації іонів важких металів незалежно від способу активації феритизації і вихідних концентрацій знижується зі збільшенням величини рН з 8,5 до 9,5. В області рН 9,5 ÷ 10,5 залишкові концентрації майже не змінні. Очевидно, це пов'язано з тим, що при зростанні рН переважну роль в процесі вилучення іонів важких металів при переробці гальванічних відходів відіграє не сорбція іонів на поверхні утвореного осаду, а кристалізація нерозчинних дисперсних сполук важких металів, зокрема гідроксидів і оксогідроксидів, на поверхні феромагнітних частинок. При цьому на ефективність вилучення іонів суттєво впливає структура та розміри цих частинок. Ступінь вилучення іонів важких металів при рН = 10,5 сягає 99,96%.

1)



2)

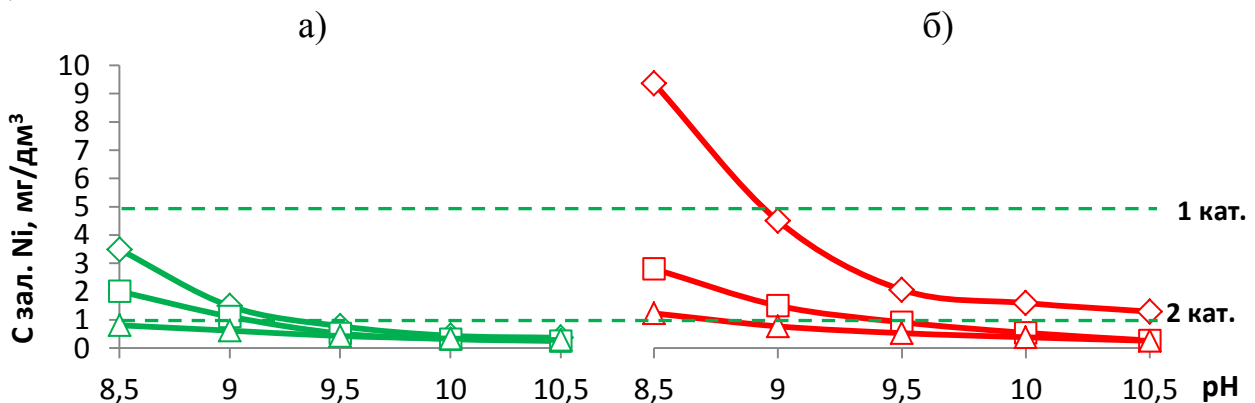


Рисунок 2 – Залежності залишкових концентрацій $S_{зал.}$ іонів феруму (1), нікелю (2) від величини рН: електромагнітна імпульсна активація при 18 °C (а), термічна активація при 75 °C (б); вихідні сумарні концентрації металів S_{Σ} 20,01 (α), 10,43 (β); 5,34 г/дм³ (γ)

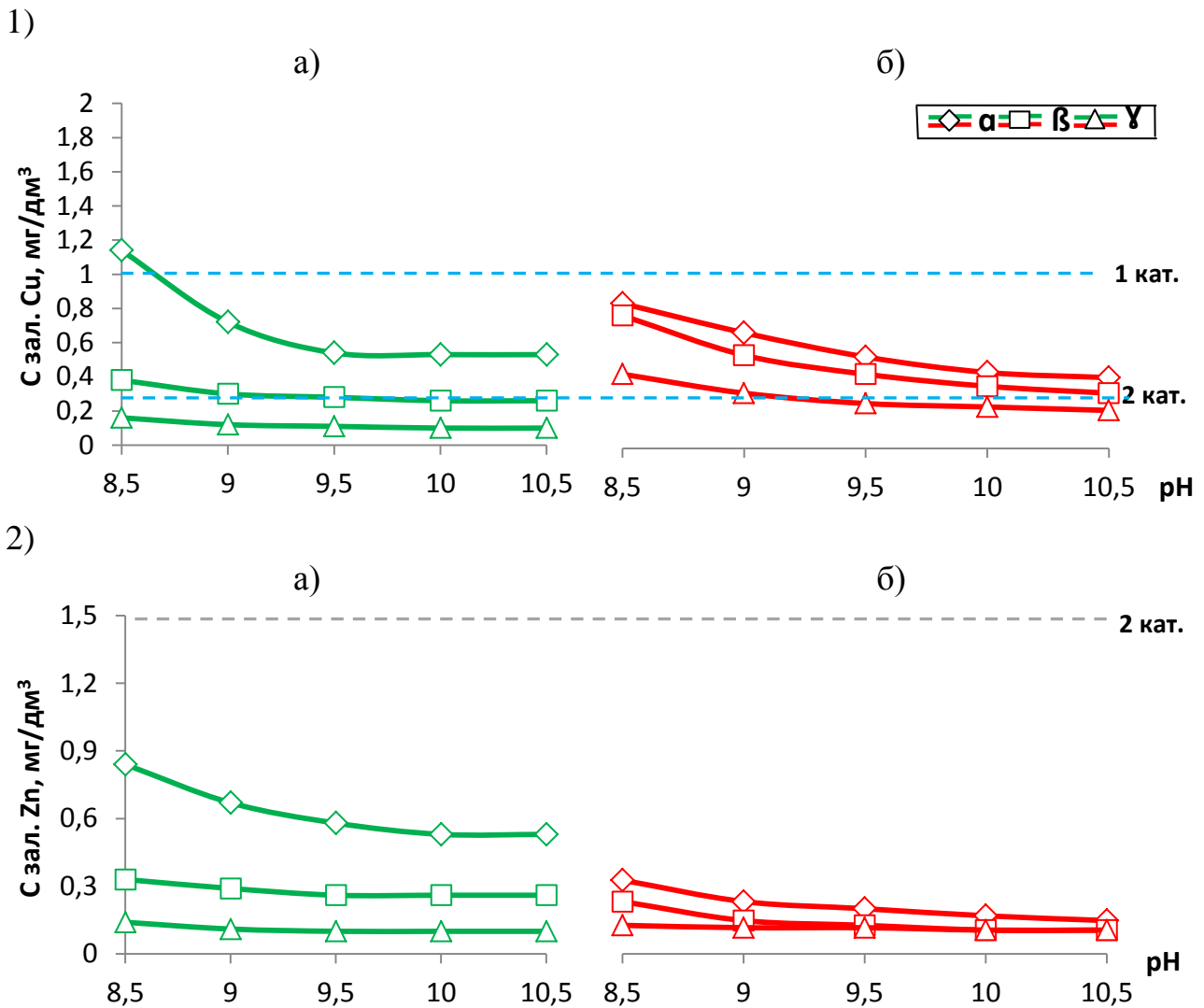


Рисунок 3 – Залежності залишкових концентрацій $C_{\text{зал.}}$ іонів міді (1), цинку (2) від величини рН: електромагнітна імпульсна активація при 18 °С (а), термічна активація при 75 °С (б); вихідні сумарні концентрації металів C_{Σ} 20,01 (а), 10,43 (б); 5,34 г/дм³ (γ)

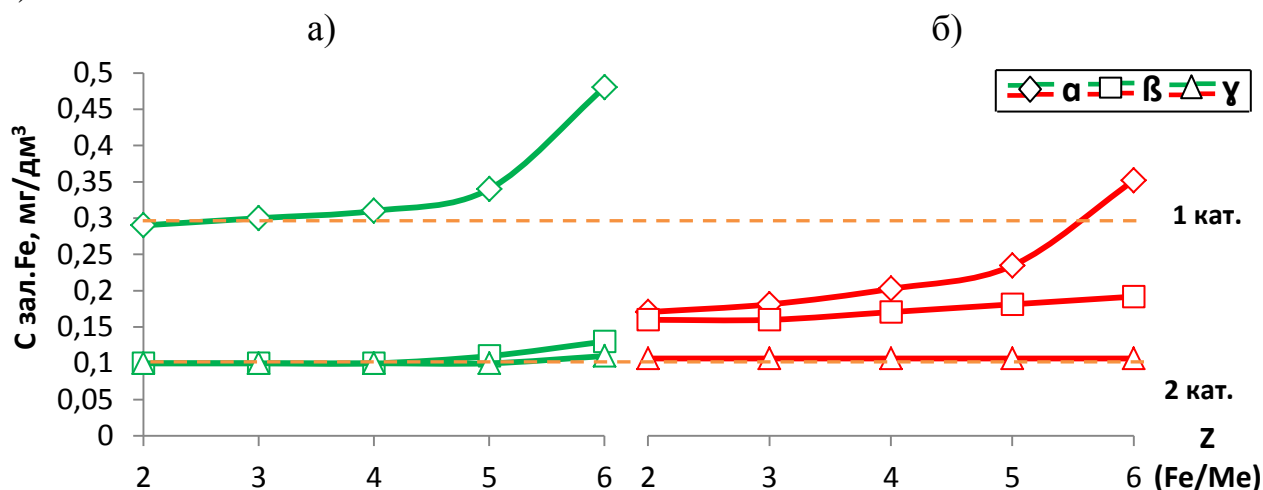
В роботі також виконано дослідження впливу величини рН на фазовий склад і фізичні властивості отриманих осадів при різних способах активації процесу феритизації. Досліджувались об'єм, густина, вологість та індекс центрифугування осадів. За результатами експериментів встановлено, що об'єм ущільненого осаду знижується при збільшенні рН реакційної суміші та не залежить від способу активації процесу феритизації. Зі збільшенням вихідного значення рН реакційної суміші в результаті процесу феритизації вологість і індекс центрифугування осадів зменшується, а густина - зростає. Аналогічна зміна цих показників спостерігається також при збільшенні вихідної концентрації важких металів.

Проведені структурні дослідження осадів феритизації свідчать про те, що підвищення величини рН вихідної реакційної суміші призводить до збільшення феритної фази $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ в осадах і зменшення фаз нікелевого

лимоніту $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$ та сульфату натрію Na_2SO_4 . Слід відмітити, що в зразках з термічною та електромагнітною імпульсною активацією при рН 10,5 мають майже однаковий якісний і кількісний склад та характеризуються максимальним вмістом феритів ($> 76\%$).

Вивчено ефективність вилучення іонів важких металів феритизацією в діапазоні значень співвідношення Z концентрацій іонів феруму та інших важких металів у діапазоні від 2/1 до 6/1 при рН = 10,5. Встановлено, що залишкові концентрації іонів важких металів незалежно від способу активації феритизації і вихідних концентрацій зростають з підвищенням Z (рисунки 4 і 5). Максимальне зростання залишкової концентрації іонів металів виявлено при співвідношеннях 4/1 ÷ 6/1 та вихідних концентраціях металів $> 25 \text{ г/дм}^3$. При менших вихідних концентраціях залишковий вміст важких металів залишається майже незмінним і становить (мг/дм^3): 0,1 – феруму; 0,22 – нікелю; 0,1 – міді; 0,1 – цинку.

1)



2)

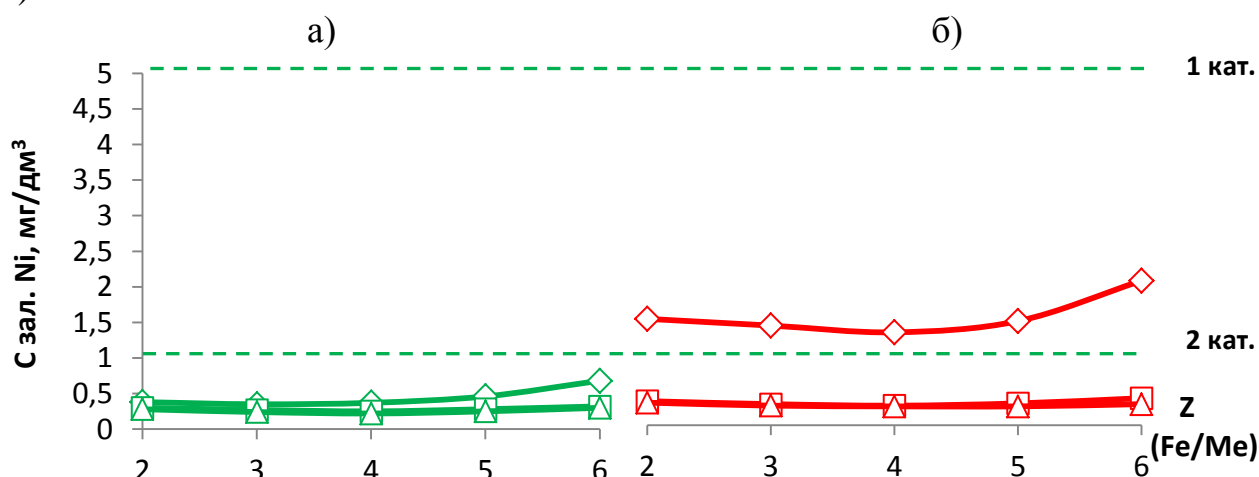


Рисунок 4 – Залежності залишкових концентрацій $S_{\text{зал}}$ іонів феруму (1), нікелю (2) від співвідношення іонів важких металів Z : електромагнітна імпульсна активація при $18\text{ }^\circ\text{C}$ (а), термічна активація при $75\text{ }^\circ\text{C}$ (б); вихідні сумарні концентрації металів $S\Sigma$, г/дм^3 : 20,01 (а), 10,43 (б); 5,34 (γ)

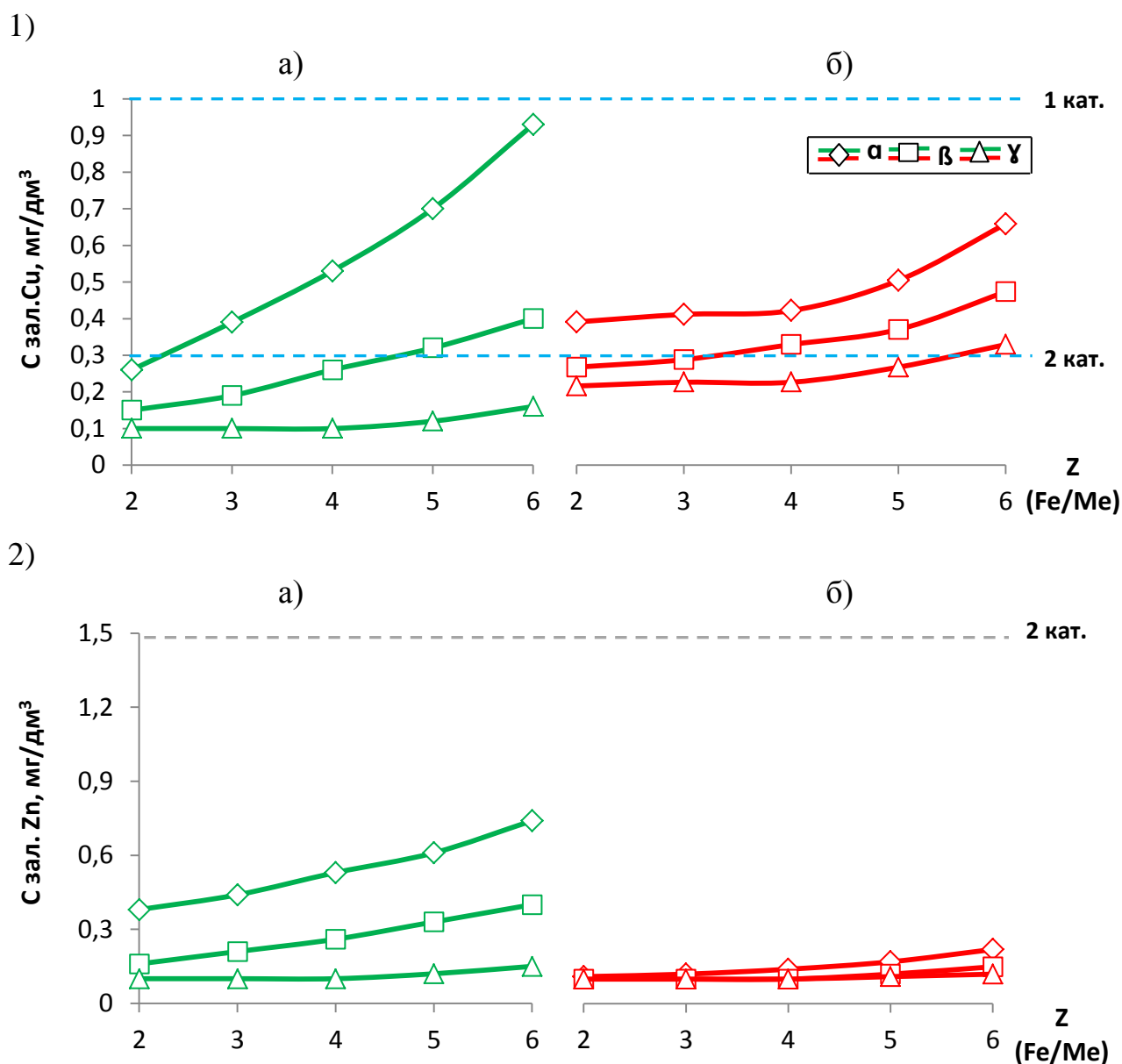


Рисунок 5 – Залежності залишкових концентрацій $C_{\text{зал.}}$ іонів міді (1), цинку (2) від співвідношення іонів важких металів Z : електромагнітна імпульсна активація при 18 °С (а), термічна активація при 75 °С (б); вихідні сумарні концентрації металів C_{Σ} , г/дм³: 20,01 (а), 10,43 (б); 5,34 (γ)

Встановлено, що в результаті проведення феритизації при різних співвідношеннях важких металів та способах активації реакційної суміші змінюються фізичні властивості отриманих осадів. Показано, що найефективніше осад ущільнюється із застосуванням електромагнітного імпульсного та термічного способу активації при $Z = 4/1$. Крім того, зі збільшенням співвідношення концентрацій важких металів вологість та індекс центрифугування осадів зменшується, а їх густина зростає.

Результати кількісного фазового аналізу зразків осадів свідчать про те, що підвищення співвідношення концентрації важких металів в вихідному розчині від 2/1 до 4/1 призводить до збільшення фаз феритів металів. Подальше

підвищення співвідношення $4/1 \div 6/1$ спричинює зменшення цих фаз в осадах. Крім того, підвищення сумарної вихідної концентрації іонів важких металів C_{Σ} в розчині приводить до зменшення феритних фаз в осадах. В зразках з більш високими вихідними концентраціями іонів важких металів ідентифіковано проміжну нестабільну фазу лепідокрокіту $\gamma\text{-FeO(OH)}$ в кількості 4,5% і 12,4% при термічній і електромагнітній імпульсній активації процесу, відповідно.

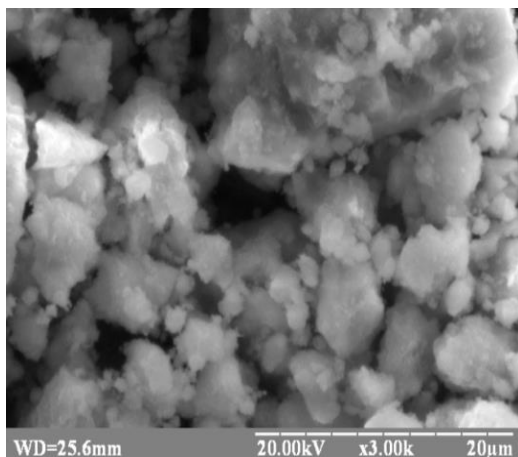
В роботі вперше досліджено вплив швидкості аерації (v) реакційної суміші киснем повітря в діапазоні значень $0,075 \div 0,225$ м³/год на фізико-хімічні показники процесу феритизації. Експериментальні дані свідчать про те, що підвищення швидкості аерації призводить до збільшення залишкових концентрацій іонів важких металів в розчині, незалежно від способу активації. Можна припустити, що при різних швидкостях аерації в розчині можуть протікати проміжні твердофазні реакції, що в лужному середовищі призводить до збільшення концентрації іонів важких металів.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що підвищення швидкості аерації реакційної суміші від $0,075$ до $0,225$ м³/год призводить до зменшення феритів $(\text{Fe,Ni,Cu,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ в осадах. На нашу думку, це пов'язано з тим, що зміна режиму окиснення сприяє деструкції фаз оксидів з формуванням оксигідроксидів феруму і нікелю.

Дані рентгенофазового аналізу зразків добре корелюють з результатами електронної мікроскопії осадів, які наведено на рисунку 6. Ці зразки містять кристали неправильної форми в поровому просторі, а отже мають кращу сорбційну здатність, як до іонів важких металів, так і органічних речовин.

Як свідчать експериментальні результати, підвищення швидкості аерації реакційної суміші призводить до кращого ущільнення осаду незалежно від способу активації процесу.

а)



б)

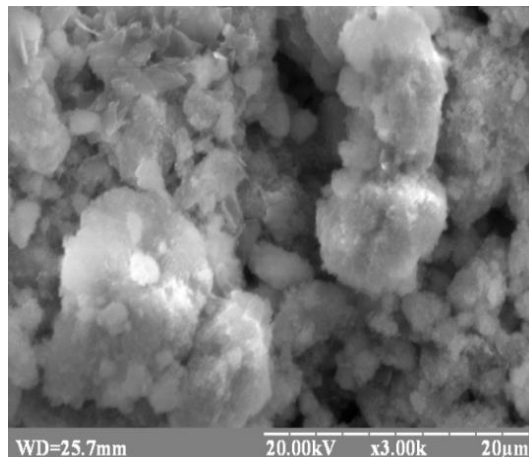


Рисунок 6 – Мікрофотографії зразків осадів отриманих при $Z = 4/1$; $\text{pH} = 10,5$; $v = 0,075$ м³/год з термічною (а) та електромагнітною імпульсною (б) активацією при збільшенні в 3000 разів

У четвертому розділі визначено іммобілізаційні властивості штучного каменю на основі лужного цементу щодо феритизованих осадів.

Експерименти проводили на створеній нами установці для динамічного вилуговування іонів важких металів, яка зображена на рисунку 7. Швидкість обертання досліджуваних зразків складала 9 об./хв.

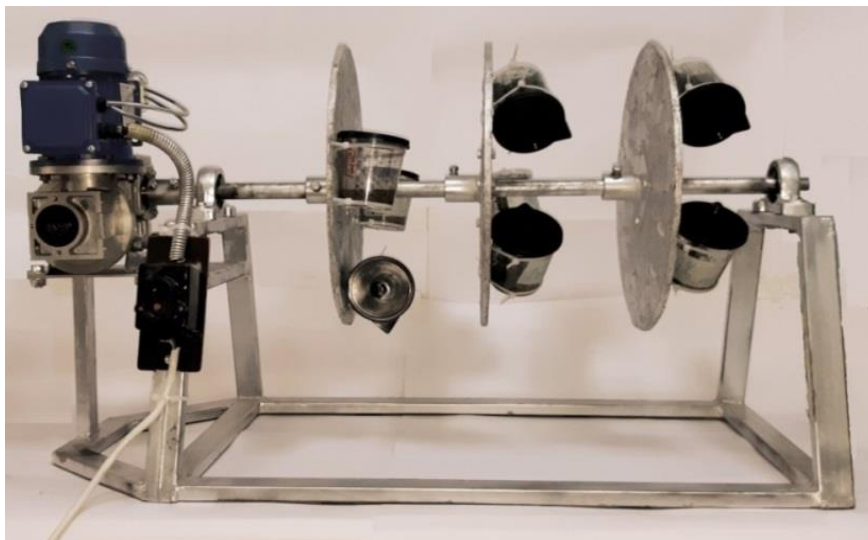


Рисунок 7 – Установка для дослідження динамічного вилуговування іонів важких металів

В роботі підтверджено хімічну нестабільність гальванічних шламів реагентної очистки стічних вод дослідженням вилуговування з них іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn) в нейтральному середовищі. Встановлено, що переважна більшість залишкових концентрацій іонів важких металів, не відповідає вимогам стандартів, щодо вилуговування їх у ґрунт. Особливо це стосується Ni^{2+} та Cu^{2+} : 660 і 47,6 мг/кг, при нормі ГДК 4,0 і 3,0 мг/кг, відповідно. Ці дані свідчать про екологічну загрозу зберігання таких шламів на відкритих майданчиках.

Для встановлення хімічної стійкості осадів феритизійної переробки гальванічних відходів були проведені експерименти з вилуговування іонів важких металів у нейтральному середовищі при різних способах активації феритизації та наступних значеннях її технологічних параметрів: $Z = 2/1 \div 6/1$; $pH = 8,5 \div 10,5$; $\tau = 25$ хв та $v = 0,075$ м³/год. Результати досліджень показали надійну фіксацію цих важких металів у складі новоутворень із структурою оберненої шпінелі. Відмічено, що вилуговування іонів важких металів зростає із зниженням величини рН феритизаційного процесу, що очевидно обумовлено зниженням кількості кристалічних феритних фаз в осаді. Аналіз результатів досліджень засвідчив, що зразок осаду з електромагнітною імпульсною активацією та $C_{\Sigma} = 10,41$ г/дм³; $Z = 4/1$, $pH = 10,5$ характеризується високим ступенем іммобілізації важких металів – 99,96%.

У роботі показана можливість подальшої утилізації продуктів переробки гальванічних відходів в складі лужних цементів, які розроблені науковою

школою НДІВМ КНУБА ім. В.Д. Глуховського. Лужні цементи є стійкими до дії агресивних середовищ. Крім того, вони дозволяють на фізико-хімічному рівні надійно фіксувати у своїй структурі сполуки важких металів.

За результатами досліджень встановлено, що при використанні до 10% феритизованих осадів в загальній масі цементу, міцність на стиск штучного каменю сягає значення 40 МПа на 28-му добу тверднення при нормальних умовах. Відхилення міцності досліджених лужних цементів в порівнянні з відповідних традиційними аналогами не перевищує 5 – 10 %.

Дослідження процесів структуроутворення показало, що при введенні 30% феритизованих осадів в лужний цемент вміст кристалічних феритних фаз у вихідній суміші становить 27,0 %, а у кінцевому продукті - 17,6 %. Це можливо зв'язано з тим, що решта феритів була інкорпорована в структуру желеподібних слабо закристалізованих рентгеноаморфних сполук. Наявність значної кількості желеподібних новоутворень підтверджується результатами електронної мікроскопії, які наведено на рисунку 8.

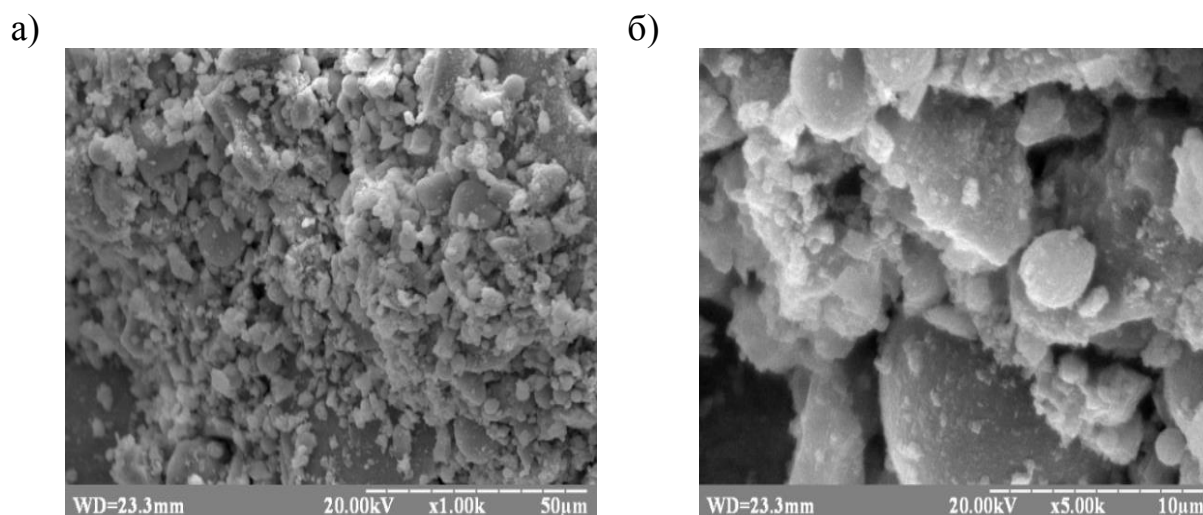


Рисунок 8 – Мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю цементу. Вміст феритизованих осадів - 30%; збільшення в: а) 1000; б) 5000 разів

Визначено хімічну стійкість штучного каменю на основі лужного цементу з використанням феритних осадів в нейтральному, а також в агресивних – лужних і кислих середовищах. Доведено, що ступінь іммобілізації іонів важких металів при вмісті феритного осаду 30% мас. в цементі при вилуговуванні в кислому середовищі становить близько 99,98%. Це свідчить про те, що лужний цемент здатний надійно утилізувати феритний осад з локалізацією важких металів в його складі. Результати аналізу концентрацій іонів важких металів в елюаті після вилуговування відповідають вимогам як вітчизняних (ДСанПіН 2.2.4-171-10, ДСанПіН 2.2.7.029-99), так і міжнародних стандартів (NPDWR ЕРА, Директивам 86/278/ЄС та ЄС 98/83) щодо ГДК в питній воді та ґрунті. Експериментальні результати вилуговування іонів важких металів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Значення вилуговування важких металів з лужних цементів з використанням феритизованих осадів

№ серії дослідів	Величина рН вихідного елюата	Вміст феритного осаду в складі цементу, % за масою	Залишкова концентрація $C_{\text{зал}}$ іонів важких металів, мг/дм ³			
			$\text{Fe}^{\text{зар.}}$	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1	3,5	10	н.в.	н.в.	0,03	н.в.
2		20	н.в.	0,16	0,08	н.в.
3		30	0,08	0,21	0,14	н.в.
4	6,6	10	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
5		20	н.в.	н.в.	0,03	н.в.
6		30	н.в.	н.в.	0,09	н.в.
7	11,5	10	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
8		20	н.в.	н.в.	0,06	н.в.
9		30	н.в.	н.в.	0,11	н.в.

Примітка – н.в. – значення важких металів, які знаходяться за порогом чутливості вимірювального приладу: 0,1; 0,05; 0,01 мг/дм³ для $\text{Fe}^{\text{зар.}}$; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} , відповідно.

Використовуючи результати повного факторного експерименту (ПФЕ), нами здійснено математичну обробку результатів. Отримані рівняння регресії (1 – 4) вилуговування важких металів з осадів від співвідношення концентрацій важких металів та величини рН. Для коефіцієнтів рівняння регресії ПФЕ №1 (для значення вилуговування $\text{Fe}^{\text{зар.}}$ з феритних осадів в елюат) мають вигляд:

$$y = 3,58 - 0,74Z_1 + 1,52Z_2 \quad , \quad (1)$$

Для ПФЕ №2 (для Ni^{2+}):

$$y = 15,21 - 12,85Z_1 + 1,89Z_2 \quad , \quad (2)$$

Для ПФЕ №3 (для Cu^{2+}):

$$y = 15,6 - 7,68Z_1 + 3,34Z_2 \quad , \quad (3)$$

Для ПФЕ №4 (для Zn^{2+}):

$$y = 4,59 - 1,57Z_1 + 2,77Z_2 \quad , \quad (4)$$

де Z_1 – значення співвідношення концентрації іонів важких металів, Z_2 – величина рН.

Проведена оцінка адекватності коефіцієнтів рівнянь регресії за критеріями Стьюдента та Фішера.

У п'ятому розділі вивчені технологічні та економічні аспекти застосування феритних технологій та їх апробація.

У цьому розділі запроєктовано удосконалений феритизаційний реактор, схему якого наведено на рисунку 9. В основу розробки лягли результати, отримані на лабораторному устаткуванні та технічні можливості роботи електромагнітного імпульсного обладнання для реактора більшого об'єму на виробництві.

Енергоощадний феритизаційний реактор ($V = 0,36 \text{ м}^3$) являє собою поліпропіленову циліндричну ємність з конічним днищем, зовні якого розміщені імпульсатори в певній послідовності. Кількість імпульсаторів залежить від геометричних розмірів циліндричного реактора. В середині реактора розміщено дисковий аератор (Ø 360 мм.), який з'єднаний з системою розподілу повітря. Проектні питомі витрати електроенергії установки не перевищують $22 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$.

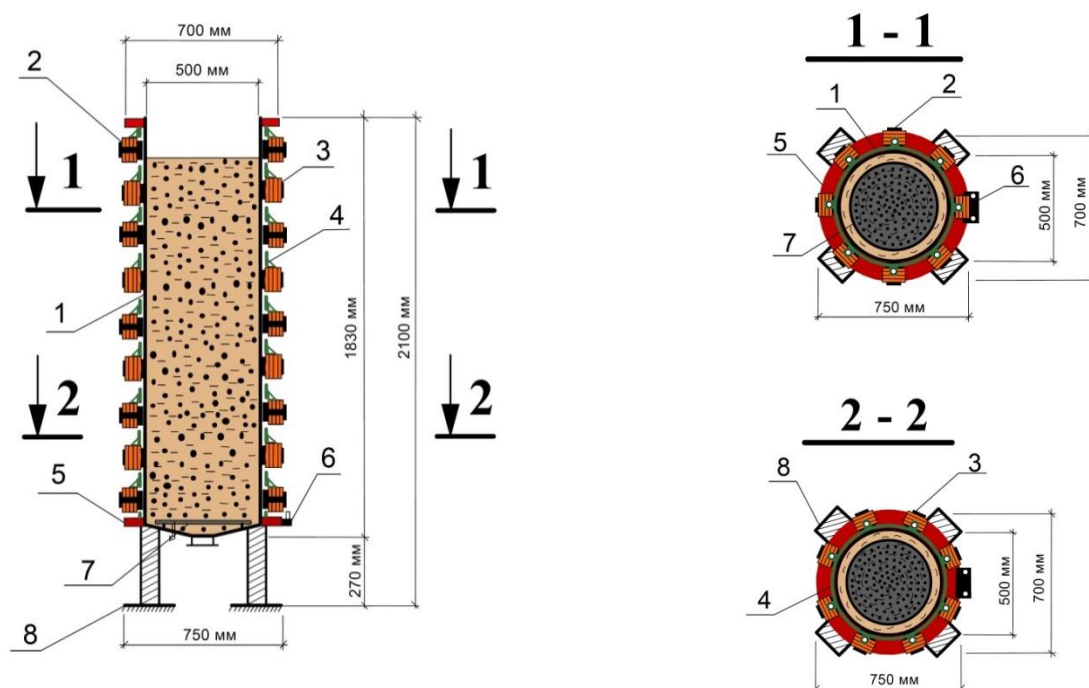


Рисунок 9 – Схема енергоощадного феритизаційного реактора:

1 – корпус ферит-реактора; 2 – імпульсатори (послідовність розміщення 1-1); 3 – імпульсатори (послідовність розміщення 2-2); 4 – деталь для кріплення імпульсаторів; 5 – опорна деталь для кріплення імпульсаторів; 6 – контактне з'єднання імпульсаторів; 7 – дисковий аератор; 8 – опора феритизаційного реактора

Розглянуто можливість утилізації висококонцентрованих розчинів солей сульфатів, які утворюються внаслідок процесу феритизації. В роботі показано перспективність ефективного очищення цих розчинів від сульфат-іонів до норм ГДК осадженням гідроксидом барію. В результаті утворюється практично не розчинний у воді осад сульфату барію; крім того він, на відміну від багатьох

інших сполук цього металу, не має токсичної дії та відповідає паспорту безпеки 2001/58/ЄС.

За результатами виконаних в дисертаційній роботі досліджень було розроблено інноваційну технологічну схему переробки гальванічних відходів удосконаленим методом феритизації, яка наведена на рисунку 10.

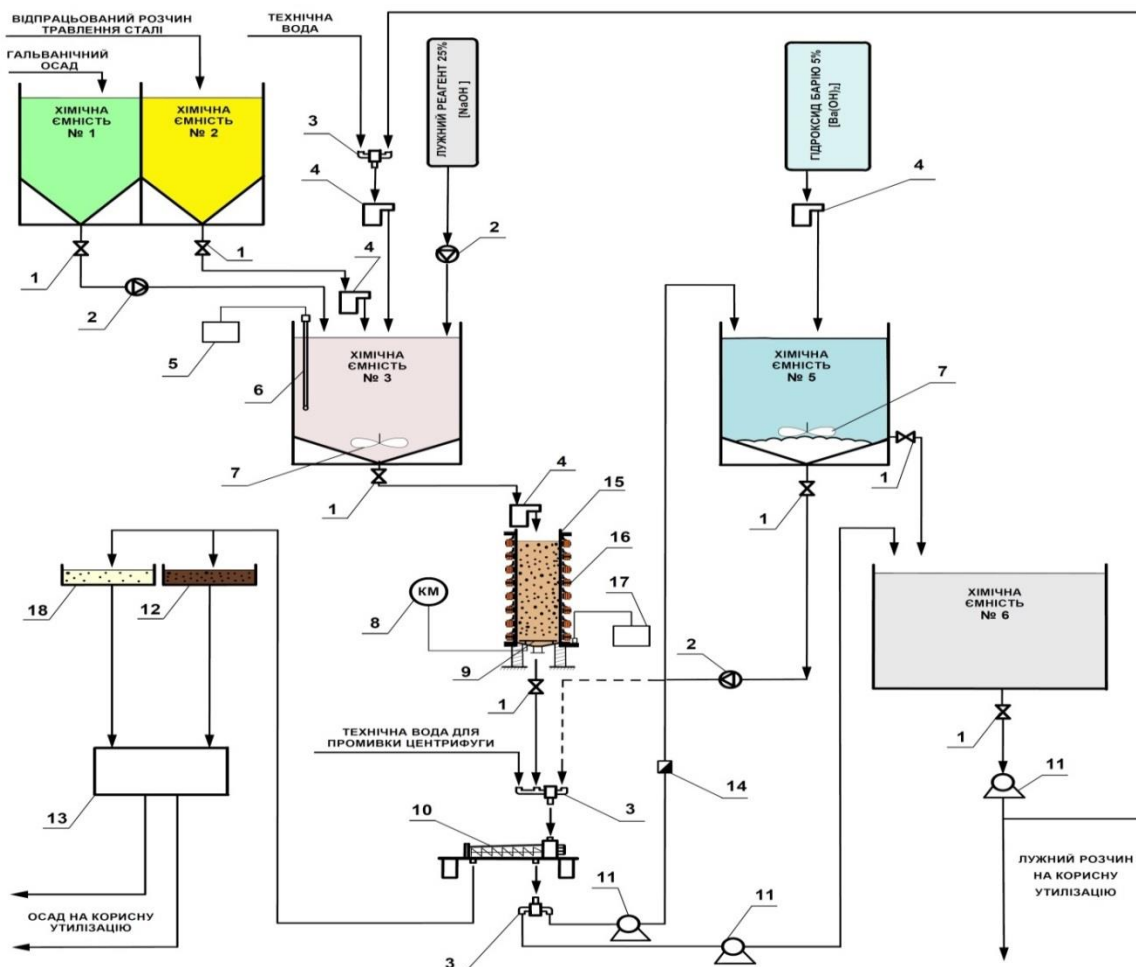


Рисунок 10 – Принципова технологічна схема переробки гальванічних відходів: 1 – вентиль; 2 – перистальтичний насос-дозатор; 3 – багатоканальний направляючий вузол; 4 – рідинний дозатор; 5 – рН-контролер; 6 – рН - електрод; 7 – змішувач; 8 – компресор; 9 – аератор; 10 – декантер; 11 – насос; 12 – резервуар-шламонакопичувач феритизаційного осаду; 13 – конвекторна сушільна камера; 14 – витратомір; 15 – феритизаційний реактор; 16 – імпульсатори; 17 – електронний блок-корпус; 18 – резервуар-шламонакопичувач сульфатно барієвого осаду

Розраховано тривалість стадійних процесів переробки гальванічних відходів удосконаленим феритизаційним методом при використанні автоматизованої системи управління технологічним обладнанням.

Використовуючи результати розрахунків було побудовано циклограму роботи апаратурного устаткування.

Розроблена комплексна технологія в порівнянні із традиційною феритизаційною переробкою забезпечує: зменшення споживання енергоносіїв та реагентів; можливість автоматичного керування процесом; підвищення його продуктивності в результаті скорочення тривалості стадійного циклу переробки відходів; зменшення негативного впливу на навколишнє середовище внаслідок забезпечення надійної утилізації токсичних забрудників, можливість організації системи оборотного водопостачання на виробництві. Крім того, повторне використання розчину ($\text{pH} > 12$) після його очищення від іонів важких металів та сульфатів, дозволяє зменшити витрати на придбання товарного лужного реагенту до 80%, а отже, позбутися додаткового навантаження на навколишнє середовище.

Крім того, нами здійснено техніко-економічний оцінку ефективності реалізації комплексних технологій переробки гальванічних відходів з урахуванням можливих варіантів. Показано, що ефективність застосування інноваційної комплексної технології з використанням удосконаленого феритизаційного методу визначається суттєвою економією матеріалів, реагентів та енергоресурсів в порівнянні із традиційною технологією. При цьому досягається зменшення собівартості переробки гальванічних відходів більш, ніж на 40%.

ВИСНОВКИ

В дисертаційному дослідженні запропоновано рішення науково-прикладної задачі підвищення екобезпеки промислових підприємств, зменшення обсягів скиду токсичних речовин у навколишнє середовище в умовах активізації виробничих процесів шляхом створення новітнього енергозберігаючого методу переробки гальванічних шламів. В результаті було:

1. За даними моніторингу та оцінки екологічного ризику гальванічних шламів визначено основні існуючі і потенційні загрози довкіллю та раціональні форми управління цими промисловими відходами.

2. На підставі проведеного літературно-патентного аналізу визначено сучасний стан та ефективність існуючих заходів поводження з небезпечними відходами промислових підприємств. Розглянуто й проаналізовано недоліки існуючих технологій знешкодження гальванічних відходів, визначено основні переваги феритизації як екологічно безпечного методу їх переробки.

3. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективність застосування електромагнітних імпульсних розрядів з амплітудою магнітної індукції 0,298 Тл та частотою імпульсів від 0,5 до 10 Гц для проведення активації процесу феритизаційної переробки гальванічних відходів з вилученням із них важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn).

4. Експериментально визначено вплив основних технологічних параметрів процесу феритизації на фізико-хімічні показники переробки гальванічних відходів при різних способах активації реакційної суміші. Встановлено, що

найкращі результати були досягнуті при застосуванні електромагнітного імпульсного ($t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$) та термічного ($t = 75^{\circ}\text{C}$) способів активації, сумарній концентрації іонів важких металів $10,41\text{ г/дм}^3$, співвідношенні концентрацій Fe^{2+} до Me^{2+} 4/1, рН 10,5 та швидкості аерації $0,075\text{ м}^3/\text{год}$. При цих умовах: ступінь вилучення іонів важких металів $99,96\%$, а ущільнені осади мають максимальний вміст ($\geq 91\%$) стійких феритних фаз з магнітними властивостями.

5. Розроблено склади лужних цементів з використанням осаду феритизаційної переробки гальванічних відходів та визначено, що при вмісті в шихті до 10% мас. осаду можливо отримати цемент марки М400, який відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-181:2009.

6. Підтверджено екологічну безпеку лужних цементів з використанням осадів феритизації дослідженнями з вилуговування іонів важких металів в нейтральному, лужному та кислому середовищах. Експериментально встановлено, що максимальний ступінь вилуговування важких металів з цементів $\leq 0,02\%$, що відповідає вимогам вітчизняних і міжнародних ГДК щодо концентрацій важких металів в питній воді та ґрунті. Це свідчить про надійну іммобілізацію важких металів в цементі при вмісті в ньому до 30% мас. феритизованого осаду.

7. Здійснено математичну обробку результатів вилуговування важких металів із феритизованих осадів. Проведене співставлення експериментальних та розрахункових значень підтверджує адекватність коефіцієнтів в запропонованих рівняннях регресії за критеріями Стьюдента та Фішера.

8. Розроблено та науково обґрунтовано інноваційну комплексну технологічну схему переробки гальванічних відходів удосконаленим методом феритизації, що забезпечує:

- зменшення негативного впливу на навколишнє середовище в результаті високого ступеня вилучення токсичних компонентів з гальванічних відходів, отримання прийнятних до надійної утилізації продуктів їх переробки;
- суттєве скорочення споживання енергоносіїв та реагентів;
- використання компактного обладнання та автоматизацію процесу.

9. Здійснено техніко-економічну оцінку ефективності реалізації запропонованої інноваційної переробки гальванічних відходів. Її впровадження в порівнянні з існуючими технологіями зменшує собівартість переробки відходів більш, ніж на 40% .

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:

1. Development of a technology for utilizing the electroplating wastes by applying a ferritization method to the alkaline-activated materials / O. Kovalchuk, G.Kochetov, D.Samchenko, A.Kolodko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – 2/10 (98). – P 27 - 34.

2. Розробка технології утилізації продуктів очистки промислових стоків методом феритизації у матриці лужних цементів / Г.М. Кочетов, Д.М.

Самченко, А.О. Колодько, О. Ю. Ковальчук, А. В. Пасько // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2018. – Вип. 6, - №3(44). – С. 31–35.

3. Колодько А.О. Енергоощадна комплексна переробка промислових стічних вод / А.О. Колодько, Д.М. Самченко, Г.М. Кочетов // Енергоефективність в будівництві та архітектурі. – 2018. – Вип. 10. – С. 36–46.

4. Вивчення стійкості відходів очистки промислових стічних вод у складі лужних цементів / А.О. Колодько, Г.М. Кочетов, Д.М. Самченко, А.В. Пасько // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – 2017. – Вип. 28. – С. 180–186.

5. Колодько А.О. Енергоефективна переробка промислових стічних вод / А.О. Колодько, Д.М. Самченко, Г.М. Кочетов // Енергоефективність в будівництві та архітектурі. – 2017. – Вип. 9. – С. 110–114.

6. Кочетов Г.М. Дослідження стійкості відходів феритного очищення стічних вод / Г.М. Кочетов, А.О. Колодько // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – 2016. – Вип.26. – С. 113–118.

7. An integrated ferritisation treatment for nickel-containing liquid waste of electroplating plants / G. Kochetov, A. Kolodko, T. Prikhna, D. Samchenko // Proceedings CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management Chania – Greece. – 2018. – P. 4–7.

8. Kochetov G.M. Optimization of ferritisation treatment for nickel-containing wastewater / Kochetov G.M., Samchenko D.M., Kolodko A.O. // Proceedings SWWS 2018 Conference Haifa, – Israel. – 2018. – pp.. 134–135.

АНОТАЦІЯ

Колодько А.О. Ресурсозберігаюча утилізація екологічно небезпечних відходів гальванічних виробництв. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України. – Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробці і впровадженню надійних маловідходних та енергоощадних методів, що дозволяють ефективно вилучати іони важких металів з гальванічних осадів та стічних вод, створювати замкнуті системи оборотного водопостачання з утилізацією екологічно безпечних осадів. Запропоновано управлінські рішення у сфері екологічного моніторингу та поводження з гальванічними відходами. В результаті експериментальних досліджень обґрунтовано доцільність застосування електромагнітних імпульсних розрядів для активації процесу переробки гальванічних відходів методом феритизації. Експериментально досліджено вплив основних технологічних параметрів феритизаційної переробки гальванічних відходів на ступінь вилучення важких металів та фізико-хімічні властивості феромагнітних осадів.

Отримано лужні цементи з використанням осаду феритизаційної переробки гальванічних відходів. Визначено ступінь іммобілізації іонів важких металів в лужних цементах шляхом дослідження їх вилуговуння в нейтральному, лужному та кислому середовищах. Експерименти свідчать про надійну іммобілізацію важких металів в цементі, який містить до 30% мас. феритизованого осаду.

Спроектовано енергоощадний феритизаційний реактор та розроблено інноваційну комплексну технологічну схему переробки гальванічних відходів з використанням удосконаленого методу феритизації. Вона забезпечує зменшення негативного впливу на довкілля в результаті утилізації токсичних відходів та впровадження оборотного водопостачання на виробництві, а також суттєве знижує споживання енергоносіїв та реагентів з можливістю автоматичного регулювання роботи компактного технологічного обладнання.

Ключові слова: гальванічні відходи, екологічний моніторинг, утилізація, важки метали, феритизація, лужний цемент.

АННОТАЦІЯ

Колодзько А.А. Ресурсосберегающая утилизация экологически опасных отходов гальванических производств. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 - экологическая безопасность. - Киевский национальный университет строительства и архитектуры Министерства образования и науки Украины. - Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена разработке и внедрению надежных малоотходных и энергосберегающих методов, позволяющих эффективно удалять ионы тяжелых металлов из гальванических осадков и сточных вод, создавать замкнутые системы оборотного водоснабжения с утилизацией экологически безопасных осадков. Предложено управленческих решений в области экологического мониторинга и обращения с гальваническими отходами. В результате экспериментальных исследований обоснована целесообразность применения электромагнитных импульсных разрядов для активации процесса переработки гальванических отходов методом ферритизации. Экспериментально исследовано влияние основных технологических параметров ферритизационной переработки гальванических отходов на степень извлечения тяжелых металлов и физико-химические свойства ферромагнитных осадков.

Получено щелочные цементы с использованием осадка ферритизационной переработки гальванических отходов. Определена степень иммобилизации ионов тяжелых металлов в щелочных цементах путем исследования их выщелачивания в нейтральной, щелочной и кислой среде. Эксперименты свидетельствуют о надежной иммобилизации тяжелых металлов в цементе, содержащий до 30% масс. ферритизованного осадка.

Спроектирован энергосберегающий ферритизационный реактор и

разработана инновационная комплексная технологическая схема переработки гальванических отходов с применением усовершенствованного метода ферритизации. Она обеспечивает уменьшение негативного воздействия на окружающую среду в результате утилизации токсичных отходов и внедрения системы оборотного водоснабжения на производстве, а также существенное снижение потребления энергоносителей и реагентов при возможности автоматического регулирования работы компактного технологического оборудования.

Ключевые слова: гальванические отходы, экологический мониторинг, утилизация, тяжелые металлы, ферритизация, щелочной цемент.

ABSTRACT

Kolodko A.O. Resource-saving disposal of environmentally hazardous waste from galvanic production.– On the right of manuscript.

Thesis for the degree of the Candidate of Technical Sciences (PhD) in specialty 21.06.01 ecological safety. – Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The work is devoted to the development and implementation of reliable low-waste and energy-saving methods, which allow efficient removal of heavy metal ions from galvanic sediments and wastewater, create closed systems of water supply with disposal of environmentally friendly sludge. Management solutions in the field of ecological monitoring and management of galvanic waste are proposed. As a result of experimental studies, the feasibility of using electromagnetic pulse discharges to activate the process of galvanic waste processing by ferritization is justified. The influence of the basic technological parameters of galvanic waste processing on the degree of heavy metals extraction and the physical and chemical properties of ferromagnetic sediments have been experimentally investigated.

Alkaline cements were obtained using a precipitate of ferritization processing for galvanic waste. The degree of immobilization of heavy metal ions in alkaline cements was determined by studying their leaching in neutral, alkaline and acidic environment. The experiments show the reliable immobilization of heavy metals in cement with content up to 30% by weight of ferritized sediment.

An energy-efficient ferritization reactor was designed and innovative integrated technological scheme for galvanic waste processing with an improved ferrite method was developed, which reduces the negative impact on the environment as a result of the disposal of toxic waste and implementation of closed water supply on-site, as well as significant reduction of energy and reagents consumptions with ability of automatically operation control of compact technological equipment.

Keywords: galvanic waste, ecological monitoring, utilization, heavy metals, ferritization, alkaline cement.