

В.Д. Погребенник, д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-1491-2356
Національний університет "Львівська політехніка"
А.А. Нестер, канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-1276-6068
Хмельницький національний університет

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ: ЕКОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ

В Україні є гостра потреба в міді, яку використовують в різних галузях промисловості. Гальванічне виробництво та цехи виробництва друкованих плат є джерелами екологічної небезпеки. Метою роботи є екологічне та економічне обґрунтування видалення міді з стічних вод та подальше її використання. Виявлено основні чинники негативного впливу відходів виробництва плат і гальванічного виробництва на довкілля. Щоб уникнути накопичення шламів на території підприємств запропоновано використовувати технологію регенерації відпрацьованих розчинів травлення, за якої виділений метал використовують як вторинну сировину для виробництва міді, а регенований розчин повторно використовують для травлення друкованих плат. Наукова новизна роботи полягає в тому, що запропоновано підхід для отримання додаткової сировини із стічних вод виробництва друкованих плат. Практична значущість полягає у зменшенні впливу відходів виробництва на довкілля, а також отриманні дешевої сировини із стічних вод промислових підприємств. Отже, визначено сумарний індекс небезпеки шламу за існуючого стану збереження шламів на території підприємств (0.045) та після реалізації відновлення стічних вод (100). Оцінено економічні показники створеного на основі даного дослідження обладнання. Впровадження нової технології очищення стічних вод тільки однією установкою може принести більше 2,8 млн. грн економічного ефекту

Ключові слова: мідь, гальванічне виробництво, стічні води, друковані плати, регенерація.

Вступ. В Україні є нагальна потреба в міді, яку застосовують у багатьох галузях промисловості. У той же час в Україні не розвідані родовища мідних руд. Перспективні та прогнозні ресурси мідних руд оцінено: у Волинському регіоні, на Донбасі і в Дніпровсько-Донецькій западині в межах Українського щита в Середньо-Придніпровському та Волинському регіонах. Загальні ресурси руд Волинського району з середнім вмістом міді 1,0 % оцінюються в 28 млн т металу. Все викладене свідчить про нестачу покладів мідних руд в Україні. Щорічні потреби України на цей метал становлять приблизно 120-140 тисяч тон, двадцять відсотків з яких забезпечують власним мідним брухтом, а решту у вигляді чорної міді доводиться завозити з сусідніх Росії та Польщі [1].

Гальванічне виробництво є одним з найнебезпечніших джерел забруднення довкілля, головним чином поверхневих і підземних водойм, через утворення великого обсягу стічних вод, а також великої кількості твердих відходів, особливо від реагентного способу знешкодження стічних вод. Сполуки металів, які виносяться стічними водами гальванічного виробництва, досить шкідливо впливають на екосистему ґрунт-рослина-тваринний світ-людина [2].

Підчас використання гальванічних процесів в сучасному виробництві виникає ризик, пов'язаний з аварійними ситуаціями, який можна розглядати як ризик зберігання відходів і безпосередньо проведення технологічних процесів. При цьому прийнято виділяти технічні, технологічні, організаційні та інші причини розвитку несприятливих ситуацій. Зберігання відходів і технологічні процеси є небезпечними для навколишнього середовища, в якому перебуває людина, тваринний світ та фауна. Тому такий ризик можна називати екологічним.

Сучасні підприємства, які виробляли приблизно до $4 \cdot 10^3$ м² плат, накопичили на своїй території біля 1500-3000 тон відходів за рік у вигляді солей, які зберігаються в смостях, поліетиленових мішках та попадають під дію атмосферних осадів. У процесі дії на них атмосферних осадів солі вимиваються та переходять в ґрунти, поверхневі води, забруднюючи навколишнє середовище.

Виробництво друкованих плат в Україні представлено такими підприємствами: АТ НПО "ЕТАЛ" м. Кіровоград, яке випускає біля 4-5 тис. м² плат, маючи потужності для випуску до 50000 м² плат, ДП "Гальванотехніка" ПАТ "Київського заводу "Радар", ПАТ Новатор (м. Хмельницький) з випуском в межах 0,9 тис м², ПАТ "Концерн-Електрон" – 0,8 тис м². Це означає, що тільки одне підприємство може скинути з стічними водами або накопичити шламів за рік до 5-6 т міді, що явно не сприяє поліпшенню екологічної обстановки навколо підприємств, які займаються виробництвом плат. До 1992 р. тільки в Києві скидалось більше 20 т міді щорічно. Завод Електронмаш щорічно витравлював ≈ 15000 м² плат (а це призводить до виділення 7500 кг міді) [3].

Щоб уникнути нагромадження шламів на території підприємств пропонується використовувати технологію регенерації відпрацьованих розчинів травлення, при якій виділений метал використовують як вторинну сировину для виробництва міді, а регенований розчин повторно використовують для травлення друкованих плат [3].

Для видобування руди відкритим способом потрібно виконати розкривні роботи з переміщенням великої кількості ґрунтів та інших порід. Так, якщо 20-25 років тому граничний коефіцієнт розкривних робіт приймався у розмірі 2-4 м³/т, то нині під час розробки родовищ зі скельними гірськими породами він досягає значень 5-10 м³/т, а під час розроблення пологоспадних родовищ з м'якими покривними породами – 20-25 м³/т. Зараз відкрита розробка покладів корисних копалин може виконуватись на глибинах до 250 м. Це великі маси, які потрібно перемістити, укласти, що свідчить про значні затрати праці та матеріальні витрати [1, 3].

Природоохоронна діяльність у сфері надрокористування регламентується серед інших Гірничим законом України, який визначає такі основні вимоги до проведення гірничих робіт: забезпечення безпечного проведення гірничих робіт та раціональне видобування, використання корисних копалин і охорона надр [5].

Складність і гострота проблеми зумовлено тим, що українські споживачі, які гостро потребують міді, змушені закуповувати значну її частину за межами України та через відсутність іноземної валюти скорочувати виробництво товарів. У той же час наявні в Україні потужності з виробництва прокату міді та її сплавів не завантажено, оскільки немає мідної сировини, а значна частина мідевмісного брухту і відходів з різних причин експортується, незважаючи на те, що експорт прокату міді та її сплавів значно ефективніший, ніж експорт брухту і відходів міді. На кожній тонні експортованого прокату, окрім збереження робочих місць, можна одержувати до 1000 доларів США валютної виручки додатково, тобто 30-40 млн. доларів на рік [1, 3]. Але аналіз патентної та технічної літератури показав, що за умов нестачі сировини для виплавки кольорових металів питанням виділення міді з стічних вод приділяється недостатня увага.

Формулювання цілей статті (постановка завдання). Технологія виробництва кольорових металів має свої особливості. Це пов'язано з низькою концентрацією кольорових металів у руді порівняно з залізною (у рудах кольорових металів – лише кілька відсотків), а також наявністю в руді декількох металів. Зокрема, для отримання міді використовують руди з вмістом основного металу в середньому 2–3 %. Перевозити їх далеко недоцільно. Тому виплавка міді здійснюється поблизу місць видобутку. Спочатку мідні руди збагачують й отримують мідний концентрат зі вмістом металу 35 %. Потім відбувається плавка та продування в конверторі для отримання чорної міді, останній етап – очищення від домішок (рафінування). Із застосуванням спеціальної технології з мідної руди можна отримати й деякі інші кольорові метали [1, 3]. При цьому питомі витрати електроенергії під час виплавки досягають 230 – 350 кВт год на 1 т міді. Це вимагає достатньо великих затрат на підвід електроенергії. А виробництво металу з брухту дешевше в 25 разів, витрати на транспортування сировини скорочуються в 5-6 разів. При цьому скорочується період виготовлення металу і зменшуються витрати електроенергії; має місце природоохоронний ефект [1, 3].

В Україні мінерально-сировинна база кольорової металургії недостатня, і багато підприємств працюють на привізній сировині або переробляють брухт кольорових металів. Під час розміщення цих підприємств також враховують споживчий, транспортний та екологічний чинники. Кольорова металургія є забруднювачем навколишнього середовища й головним джерелом надходження важких металів [3, 6-8].

У той же час джерелом поповнення ресурсів брухту кольорових металів частково може стати виробництво плат та гальваніки, де мідь використовують як провідниковий матеріал і стравлюють у процесі підготовки поверхні до використання.

Метою роботи є екологічне та економічне обґрунтування видалення міді з стічних вод та подальше використання для промислових цілей.

Матеріал і результати досліджень. Обстеження показали, що підприємствами, які займаються виготовленням друкованих плат скидається цілий спектр металів – мідь, залізо, нікель, хром та інш. Зокрема, під час річної однозмінної роботи лінії травлення друкованих плат продуктивністю 14 м²/год буде виготовлено майже 28000 м² заготовок, а кількість виділеного (стравленого) металу (міді) складе приблизно 14 тон, що за ціни 85 грн/кг складе 14000 кг·85 грн/кг=1190000 грн. Цей метал можна повторно використати. Кількість металу, яка буде стравлюватись під час відновлення промислового виробництва плат, може скласти (при однозмінній роботі і кількості ліній в роботі 350 шт) 14000 кг·350=4900000 кг=4900 тон.

Найпоширенішим способом видобутку металічних руд (в тому числі мідних) є відкрита розробка родовищ, за допомогою якої з надр вибирається понад 2/3 всіх корисних копалин. Це відносно дешевий спосіб розробки, який дає змогу застосовувати потужне й високопродуктивне обладнання. Однак при проведенні відкритих робіт на багато десятиліть з господарського обігу вилучають величезні площі сільськогосподарських та лісових угідь. Для доступу до родовища з поверхні доводиться виймати, переміщати та складати у відвали порожні породи, обсяг яких у кілька разів перевищує обсяг видобутої корисної копалини [1, 3].

– вартість установки відновлення (регенерації) стічних вод для лінії травлення друкованих плат – 450000 грн;

– вартість мідного брухту 140 грн/кг.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження нового обладнання виконаємо для річної програми виробництва заготовок та роботи обладнання. При цьому візьмемо до уваги, що річний фонд робочого часу складе 247 днів, що при однозмінній роботі дасть $247 \cdot 8 = 1976$ год.

За цей час буде виготовлено $1976 \text{ год} \cdot 12 \text{ м}^2/\text{год} = 23712 \text{ м}^2$ заготовок. Кількість виділеного металу (міді) складе $23712 \text{ м}^2 \cdot 0,5 = 11856 \text{ кг}$. В таблицю 1 зведено результати розрахунків економічної ефективності.

Таблиця 1 - Результати розрахунків економічної ефективності

Найменування статті витрат	Базовий варіант	Запропонований новий варіант
Витрати на матеріали (основні та допоміжні для з'єднання з лінією), грн	–	55000
Витрати води для забезпечення процесу, м ³ /год	4,8	0,8
Ціна на воду та водовідведення, грн/м ³	21,756	21,756
Вартість води на річну програму (1976 год роботи), грн/м ³	$21,756 \cdot 4,8$ $1976 = 206351$	$21,756 \cdot 0,8 \cdot 1976 = 343$ 91
Кількість утворених шламів, тон	$2,1 \cdot 12 = 25,2$	$0,25 \cdot 12 = 3$
Вартість вивозу шламів (2500грн/т), грн	$25,2 \cdot 2500 =$ 63000	$3 \cdot 2500 = 7500$
Збільшення кількості електроенергії для забезпечення процесу відновлення стічних вод, кВт·год	–	14227,2
Ціна на електроенергію, грн/кВт·год	2,47	2,47
Збільшення вартості електроенергії для забезпечення процесу, грн	–	$14227,2 \cdot 2,47 = 35141$
Кількість виділеного металу (міді), кг	–	11856
Вартість виділеного металу (міді), грн	–	$11856 \cdot 140 = 1659840$
Витрати на розчин, грн	2100000	600000
Сумарні витрати, грн	3569351	722192

Вартісна оцінка витрат за розрахунковий період (рік):

Базовий варіант: $Z_{\text{б}} = 1200000 + 206351 + 63000 + 2100000 = 3569351$ грн.

Новий варіант: $Z_{\text{н}} = 1200000 + 450000 + 55000 + 34391 + 7500 + 35141 - 1659840 + 600000 = 722192$ грн.

Економічний ефект складе $E = Z_{\text{б}} - Z_{\text{н}} = 3569351 - 722192 = 2847159$ грн.

Індекс безпеки від скидання шламів з мідними з'єднаннями обраховується за формулою:

$$K_i = \frac{ГДК_i}{(S + C_e)_i} \quad (1)$$

де, K_i – індекс безпеки;

i – порядковий номер даної речовини,

$ГДК_i$ – гранично допустима концентрація в ґрунті небезпечної хімічної речовини, що утримується у відходах, мг/кг ґрунту;

S – коефіцієнт розчинності хімічної речовини у воді;

C_e – вміст хімічної речовини в загальній масі відходів, мг/кг;

Сумарний індекс безпеки, визначався за формулою:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (2)$$

де, n – кількість небезпечних хімічних речовин, які утримуються в шламів виробництва плат та гальваніки.

Результати розрахунку сумарного індексу безпеки шламу виробництва плат та гальваніки для одного з діючих підприємств показали зростання (значення сумарного індексу безпеки шламу замість існуючих значень 0,045 стало відповідно 100).

Оскільки кількість шламів та міді в них різко зменшується, а це веде до покращення показників індексу безпеки, тобто до підвищення екологічної безпеки.

Новизна роботи полягає в тому, що виявлено механізм одержання додаткової сировини зі стічних вод виробництва друкованих плат. Значимість полягає в тому, що отримані результати можуть бути застосовані у виробництві друкованих плат для зменшення впливу відходів виробництва на навколишнє середовище, а також одержання дешевої сировини зі стічних вод промислових підприємств.

Висновки. Отже, економічний ефект від впровадження нової технології очищення стічних вод та зменшення кількості шламів за розрахунковий період (1 рік) складе 2847159 грн. Тобто впровадження нової

технології очищення стічних вод тільки однією установкою може принести більше 2,8 млн. грн економічного ефекту, покращить стан навколишнього природного середовища та доведе можливість реалізації екологічно безпечного процесу утилізації міді з стічних вод гальванічного виробництва. Збільшення витрат електроенергії на процес регенерації (відновлення) стічних вод компенсується різким підвищенням рівня екологічної безпеки (сумарний індекс небезпеки шламу замість існуючих значень 0,045 став відповідно 100) навколишнього середовища навколо виробничих підприємств та загалом в регіоні розташування промисловості.

Список використаної літератури

1. Червоний І.Ф., Бредихін В.М., Грицай В.П., Ігнат'єв В.С., Іващенко В.І., Маняк М.О., Смирнов В.О. Кольорова металургія України. Т. 1, ч. 1 : монографія. Запоріжжя: ЗДІА, 2014. 380 с.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні. <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidi>.
3. Нестер А.А. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат : монографія. Хмельницький національний університет, 2016. 219с.
4. Нестер А.А., Евграшкіна Г.П. Прогноз загрязнення машиностроительного предприятия шламами при производстве плат и гальваники. Известия Тульского государственного университета. Технические науки. Выпуск 6. 2017. С.193-200.
5. Гірничий Закон України від 6.10.1999 №1127-XIV. Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1999, № 50, ст.433 <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1127-14>
6. Клячкин В.Н., Ширкунова К.С., Барт А.Д. Анализ стабильности химического состава сточных вод при производстве печатных плат. Том 23, № 5. 2019. С.47-51 <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-47-51>.
7. Пашаян А.А. Карманов Д.А. Утилизация гальванических стоков без образования гальваношламов. Том 22, № 12. 2018. С.19-21 <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-12-19-21>.
8. Пролейчик А.Ю. Гапоненков И.А., Федорова О.А. Извлечение ионов тяжелых металлов из неорганических сточных вод. Том 22, № 3. 2018. С. 35-39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>.
9. Дорохина Е.Ю., Харченко С.Г.. Экономика замкнутых циклов: проблемы и пути развития. Том 21, № 3. 2017. С.50-55. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-3-50-55>.
10. Вершинина И.А., Мартыненко Т.С. Проблемы утилизации отходов и социально-экологическое неравенство. Том 23, №5. С.52-55. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-52-55>.

V. Pohrebennyk, Dr. Eng. Sc., Prof., **ORCID 0000-0002-1491-2356**
Lviv Polytechnic National University

A. Nester, Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Prof., **ORCID 0000-0002-1276-6068**
Khmelnysky National University

PURIFICATION OF SEWAGES GALVANIC PRODUCTIONS: ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS

There is an urgent need for copper in Ukraine, which is used in various industries: electrical engineering, mechanical engineering, construction, food and chemical industries. Meanwhile, there is insufficient exploration of copper ores in Ukraine. At the same time, galvanic and PCB manufacturing are sources of environmental hazard. The object of the study is the process of using copper from sewage production boards and electroplating processes. The purpose of the work is environmental and economic justification for the removal of copper from wastewater for its further use. The aspects of mining (copper) in a mine and open method are described. The data on explored reserves of copper ores in Ukraine and real needs for copper for the successful operation of industrial enterprises are presented. The condition with the presence of sludge during the work of the etching lines of the printed circuit boards during normal operation at full capacity is considered, and it is established that for the productivity of the etching line 14 m² / h the amount of sludges per month of work in one shift will be about 2400-2500 kg. This leads to the accumulation of significant amounts of hazardous waste on the territories of enterprises, which cause environmental damage. In order to avoid the accumulation of sludge on the territory of the enterprises it is proposed to use the technology of regeneration of waste digestion solutions, in which the recovered metal is used as secondary raw material for copper production, and the recovered solution is reused for etching of printed circuit boards. The scheme of the line of etching of printed circuit boards with a lead for regeneration is offered. The introduction of a new wastewater treatment technology with only one plant can bring more than 2.8 million UAH of economic effect. The total sludge hazard index for the current state of sludge storage in the territory of enterprises (0.045) and after the implementation of wastewater recovery (100) has been determined.

Key words: copper, galvanic production, sewages, printing boards, regeneration

References

1. Chervonyy I.F., Bredikhin V.M., Gritsay V.P., Ignatev V.S., Ivaschenko V.I., Manyak M.O., Smirnov V.O. Non-ferrous metallurgy of Ukraine. T.1, ch.1: monografiya. Zaporizhzhya : ZDIA, 2014. 380 p.
2. National report on the state of the environment in Ukraine. <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidi>.
3. Nester A.A. Wastewater treatment for PCB production. Khmelnytsky National University : monograph. 2016. 219 pages.
4. Nester A.A., Evgrashkin G.P. Forecast of pollution of machine-building enterprise by sludges at manufacture of boards and electroplating. News of the TulState University. Technical science. Release 6. 2017. Page 193-200.
5. Girnychyy Zakon Ukraine vid 6.10.1999 №1127-XIV // Vidomosti Verkhovnoy Rady Ukraine (VVR), 1999, № 50, ст.433 <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1127-14>
6. Klachkin V.N., Shirkunova K.S., Bart A.D. Analysis of Stability of Chemical Composition of Waste Water in the Production of Printed Circuit Boards/Volume 23, No. 5. 2019. C.47-51 <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-47-51>.
7. Pashayan A.A. Karmanov D.A. Disposal of galvanic effluents without formation of galvanic slums.//Volume 22, № 12. 2018. C.19-21 <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-12-19-21>.
8. Leutchik A.Y. Gaponenkov I.A., Fedorov O.A. Extraction of heavy metal ions from inorganic waste water. Volume 22, No. 3. 2018. Page 35-39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>.
9. Dorokhina E.Y., Harchenko S.G. Economics of closed cycles: problems and ways of development.//Vol. 21, № 3. 2017. Page 50-55. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-3-50-55>.
10. Vershinin I.A., Martynenko T.S. Waste management problems and socio-ecological inequality.//Volume 23, № 5. Page 52-55. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-52-55>

УДК 502.3

В.Д. Погребенник, д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-1491-2356

Национальный университет «Львовская политехника»

А.А. Нестер, канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-1276-6068

Хмельницький національний університет

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В Украине есть острая потребность в меди, используемой в различных отраслях промышленности. Гальваническое производство и цеха производства печатных плат являются источниками экологической опасности. Целью работы является экологическое и экономическое обоснование удаления меди из сточных вод и дальнейшее ее использование. Выявлены основные факторы негативного влияния отходов производства плат и гальванического производства на окружающую среду. Чтобы избежать накопления шламов на территории предприятий предложено использовать технологию регенерации отработанных растворов травления, при которой выделенный металл используют как вторичное сырье для производства меди, а регенерированный раствор повторно используют для травления печатных плат. Научная новизна работы заключается в том, что предложен подход для получения дополнительного сырья из сточных вод производства печатных плат. Практическая значимость заключается в уменьшении влияния отходов производства на окружающую среду, а также получении дешевого сырья из сточных вод промышленных предприятий. Итак, определены суммарный индекс опасности шлама при существующем положении сохранения шламов на территории предприятий (0.045) и после реализации восстановления сточных вод (100). Оценены экономические показатели созданного на основе данного исследования оборудования. внедрение новой технологии очистки сточных вод только одной установкой может принести больше 2,8 млн. грн экономического эффекта.

Ключевые слова: медь, гальваническое производство, сточные воды, печатные платы, регенерация.

Надійшла 29.11.2019

Received 29.11.2019