

НЕСТЕР А. А., кандидат техн. наук, доцент

Хмельницький національний університет, м. Хмельницький, Україна

OLIYNYK NADINE, Green Team Leader, Senior Student

Collingwood Collegiate Institute, Collingwood, Ontario, Canada

МІТЮК Л. О., кандидат техн. наук, доцент

ЛУЦ Т. Е., магістр

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

СПОСОБИ ПОКРАЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ТЕРИТОРІЙ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ

***Анотація.** Стаття присвячена дослідженням наслідків виникнення небезпечних ситуацій пов'язаних зі зберіганням відходів (шламів) на території підприємства і їх отримання безпосередньо в процесі проведення технологічних процесів для оцінки небезпеки для здоров'я та життя людини. Проблема утилізації відходів промислового й побутового походження здобуває в наш час усе більш гострий характер у зв'язку з тим, що обсяги генерування відходів постійно зростають, тоді як темпи їхньої переробки незрівнянно малі.*

***Ключові слова:** виробництво плат, утилізація відходів, екологічна безпека, мідь.*

***Abstract.** The article is devoted to the study of the consequences of dangerous situations related to the storage of waste (sludge) on the territory of the enterprise and their receipt directly in the process of technological processes to assess the danger to human health and life. The problem of utilization of industrial and domestic waste is becoming more acute nowadays due to the fact that the volume of waste generation is constantly growing, while the rate of their processing is incomparably low.*

***Keywords:** manufacturing support, waste management, environmental safety, copper.*

Навколишнє середовище вважається безпечним, коли його стан відповідає встановленим у законодавстві критеріям, стандартам, лімітам і нормативам, які стосуються чистоти (не забруднення), не виснаженості, екологічній стійкості, санітарним вимогам, здатності задовольняти інтереси громадян.

Проблема утилізації відходів промислового й побутового походження здобуває в наш час усе більш гострий характер у зв'язку з тим, що обсяги генерування відходів постійно зростають, тоді як темпи їхньої переробки незрівнянно малі. У результаті до теперішнього часу накопичені сотні мільйонів тонн різних твердих відходів, які необхідно переробляти й знешкоджувати. Масштаби щорічного продукування й нагромадження твердих відходів вимагають створення потужних переробних установок продуктивністю, вимірюваної мільйонами тонн у рік з їх промисловим освоєнням. Це доцільно здійснювати на базі вже наявних проєктів освоєних передовими країнами. Специфіка твердих відходів виробництва полягає в тому, що в малих кількостях вони не роблять помітного впливу на навколишнє середовище, а в великих зосередженнях стають екологічним нещастям. Тому зараз в усьому світі активно ведуться дослідження й розробки техніки та технологій для переробки й знешкодження відходів. Проблема полягає в тому, що доведення пропозицій до практичної реалізації в промисловості пов'язано із численними труднощами фінансового, соціального й технічного характеру [1].

Аналіз шламів гальвановиробництв, виробництва друкованих плат і шламів зі шламонакопичувачів показав високий вміст у них металів [2]. Під впливом опадів, особливо кислотних дощів, відбувається поступове вторинне забруднення навколишнього середовища цими відходами. Велика обводненість території, пухкі водопроникні ґрунти ускладнюють вибір полігонів промислових відходів і обмежують їх площі, створюють умови для забруднення іонами важких металів не тільки прилягаючих до місць складування ґрунтових покривів і поверхневих вод, але й підземних водних горизонтів [1].

В цей час у багатьох країнах світу усе ще використовується метод знешкодження токсичних відходів шляхом поховання на спеціальних полігонах із застосуванням захисних матеріалів з глини, поліетилену, полівінілхлориду та інших водостійких матеріалів. Економічним методом поховання осадів часто є хімічна фіксація, що здійснюється дозуванням у шлам спеціальних агентів типу силікату натрію, цементу. У результаті цього токсичні речовини виявляються зафіксованими у твердій масі, але згодом може мати місце їх вимивання.

Серед рідких відходів є велика група важких металів, які широко застосовуються в різних промислових виробництвах, і, незва-

жаючи на застосовувані способи очищення, з'єднання важких металів проникають у промислові стічні води. Значна кількість цих з'єднань попадає у воду також через атмосферу. Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що вони активно поглинаються фітопланктоном, а після цього попадають людині по харчовому ланцюгу.

Свою частку в погіршення екологічного стану навколишнього середовища вносять підприємства, які використовують процеси виготовлення друкованих плат для забезпечення роботи сучасної електронної техніки. До таких підприємств відносяться виробництва: побутової; військової; автомобільної, космодромної техніки, техніки космічних апаратів, радіо та телебачення.

Характеризуючи стічні води виробництв друкованих плат, необхідно відзначити окремі фактори впливу міді, що є присутньою у цих водах, на здоров'я людини.

Мідь широко використовується у виробництві друкованих плат, являючись активним провідником. Головне джерело надходження міді в природне середовище в такому виробництві – стічні води операцій травлення міді для забезпечення рисунку, промивні води, шлами. Мідь є одним з незамінних елементів для організму людини. У деяких випадках дефіцит міді за симптомами подібний хронічній інтоксикації. Сполуки міді мають мутагенні властивості. При інтоксикації сполуками міді вражаються печінка, легені, розвивається гіпертонія, можливий розвиток алергії й розлад нервової системи. Мідь малотоксична для людини й не має кумулятивних властивостей. Швидкість поглинання, утримання й вивід міді не призводять до підвищеного її вмісту в організмі. Але при хворобах, які викликають порушення цього механізму, тривала абсорбція міді може викликати захворювання – цироз печінки. Є відомості в медичній літературі про вплив міді на метаболізм немовлят, що вигодовуються штучно. Зафіксовано гострі отруєння людей у випадку вживання міді з питною водою міді в дозах 0,14 мг/кг і вище [3].

Слабка токсичність міді пояснюється її проміжним положенням між м'якими й сильними кислотами за характером утворення зв'язків. Однак мідь гостро токсична для більшості прісних безхребетних. Тому ПДК питної води (за європейським стандартом – 0,05, США й СНД – 1,0, ВООЗ – 2,0 мг/л) вища, ніж рибогосподарська величина ГДК – 0,01 мг/л. Сполуки міді зі шламів при їх довгому зберіганні можуть попадати в ґрунти на місцях зберігання [4].

Для прикладу розглянемо стан з утворенням шламів при роботі ліній травлення друкованих плат. При продуктивності лінії травлення $12 \text{ м}^2/\text{год}$ кількість шламів за 8 годин роботи досягне величини приблизно 100 кг, що при місячній однозмінній роботі складе 2100–2200 кг.

Сучасні підприємства, які в кращий для виробництва час, виробляли приблизно $4 \cdot 10^3 \text{ м}^2$ плат, накопичили на своїй території по 2000–3000 тонн і більше відходів у вигляді шламів, котрі зберігаються в ємкостях, поліетиленових мішках та попадають під дію атмосферних осадів. В процесі дії на них атмосферних осадів солі вимиваються та переходять в ґрунт, поверхневі води, забруднюючи навколишнє середовище і підвищуючи рівень екологічної небезпеки.

Для уникнення нагромадження шламів на території підприємств пропонується використовувати технологію регенерації відпрацьованих розчинів травлення, при якій виділений метал використовується як вторинна сировина для виробництва міді, а регерований розчин повторно використовується для травлення друкованих плат.

Прогноз забруднення ґрунтів і порід на території складування шламів (до впровадження запропонованих рішень) пропонується виконати на основі положень викладених нижче.

При зберіганні солей від травлення плат і гальваніки ґрунти, на яких можуть лежати солі, засолюються і це приводить до негативних явищ.

З огляду на викладене вище, нами виконано прогноз засолення ґрунтів і порід зони аерації на техногенно порушеній території у різні строки. Солі від поверхні землі рухаються в нижче лежачі горизонти зони аерації за законами молекулярної дифузії. Відповідно до теорії фізико-хімічної гідродинаміки пористих середовищ цей процес можна описати рівнянням руху й збереження маси речовини в частинних похідних для вертикального масопереносу:

$$D_m \frac{d^2 C}{dx^2} = n \frac{dC}{dt}, \quad (1)$$

де, D_m – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{доб}$; C – засоленість порід, % щільності сухого ґрунту; n – об'ємна вологість, частки одиниці; x – просторова координата, м; t – годинникова координата, доба.

Аналітичне рішення рівняння (1) для завдання в такій постановці має вигляд:

$$Cx = (Cn - Co) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\frac{D_m t}{n}}}, \quad (2)$$

де, Cx – прогнозна величина засоленості на глибині x_m від поверхні землі, %; Cn – засоленість на поверхні (насипний пласт солей), %; Co – засоленість ґрунту до початку складування, %; x – відстань розрахункових точок від початку координат, тобто від поверхні землі, м; t – термін прогнозного розрахунку, доба; erfc – табульована експоненціальна функція; n – об’ємна вологість, частки од.

Схему області солепереносу можна представити наступним: рух солей здійснюється тільки по поровому простору. Пори займають 0,4 одиниці об’єму породи, тому максимальне значення Cn – складе 40 % на кордоні 1 роду-поверхні землі. У нашому випадку ми вибираємо для розрахунку розрахункові точки через 0,5 м до рівня ґрунтових вод.

Для розуміння процесу визначимося з величинами засоленості: при наявності солей менше 0,3 % ґрунти вважаються засоленими, 0,3...0,5 % – ґрунти слабо засолені. Всі ґрунти утримують певну кількість солей. Засоленість вимірюється у відсотках сухого ґрунту.

Коли на поверхні ґрунту лежить сіль, це відповідає граничній умові першого роду. Для прогнозного розрахунку прийняті наступні вихідні дані:

Co – засоленість ґрунту до початку складування складе 0,2 %;

Dm – коефіцієнт молекулярної дифузії, $(1 - 9) \cdot 10^{-5}$ м²/добу.

При розрахунках рухомих солей значення приймають максимальними, тобто величиною $9 \cdot 10^{-5} = 0,00009$ м²/доба;

x – відстань розрахункових точок від початку координат, тобто від поверхні землі відстань складе 0,5 м;

t – термін прогнозного розрахунку пропонується взяти рівним 1 рік (365 діб).

Підставляючи в формулу 2 вибрані величини отримаємо значення:

$$Cx = (Cn - Co) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\frac{D_m t}{n}}} = (100\% - 0,2\%) \operatorname{erfc} \cdot \frac{0,5}{2\sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 365}{0,23}}} = 99,8 \operatorname{erfc} 1,98 = 99,8 \cdot 0,005 = 0,499. \quad (3)$$

Для прогнозного розрахунку початок координат вибрано на поверхні землі, відстань між розрахунковими точками $\Delta x = 0,5$ м, засоленість

$$Co = 0,2 \%, Cn = 40,0 \%, n = 0,23, Dm = 1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{доба}.$$

Величина виконана розрахунком показує, що через 1 рік після відсіпання солей верхній півметровий шар зони аерації перейде в категорію слабо й середньо засолених. У наступні роки вміст солей буде збільшуватися в часі та по глибині.

Кількісною оцінкою сфери дії та серйозності несприятливих впливів, які можуть статися в результаті фактичного чи передбаченого впливу речовини повинні стати надходження забруднювальних речовин в організм людини.

Для визначення кількісного надходження забруднювальних речовин в організм людини, який може знаходитись в зоні негативного впливу шламів гальванічного виробництва, необхідно оцінити ці небезпеки, який можна виконати за такими етапами:

- характеристика навколишньої обстановки з аналізом основних фізичних параметрів досліджуваної області;
- визначення шляхів впливу джерел забруднення та їх розповсюдження;
- визначення та оцінювання рівня, частоти та часу дії кожного забруднювача, ідентифікованого на другому етапі.

За результатами дослідження складу гальванічних шламів встановлено якісний склад та вміст небезпечних речовин. Нижче подано приклад шламів одного з українських підприємств, які зберігаються на заводській території та можуть негативно впливати на стан ґрунтів, підземних вод (табл. 1).

Найменування відходів в табл. 1: шлами гальванічні з осаджувачем: лугою, содою. Зовнішній вигляд та консистенція: сухі пористі грудки жовто-зеленого кольору, без запаху. Загальні відомості про відходи: відходи утворюються при багаторазовій обробці заготовок труб у ваннах з лужним розчином. Якісний склад відходів та вміст в них небезпечних речовин: натрію гідрооксид — 38–65 мас. %; натрій азотнокислий — 24–35 мас. %; натрій хлористий — 5–6 мас. %; нерозчинні домішки (окалина, скломаса) — до 100 %; активна реакція водної витяжки з відходів рН становить 11,68.

Таблиця 1

Концентрація та клас токсичності речовини у шламi

Форма присутності	Концентрація, мг/кг (X), клас токсичності речовини						
	Pb(1)	Cd(1)	Zn(1)	Mn	Cu(2)	Cr(2)	Ni(2)
Валова	26,88	1,87	3,68	626,73	86,25	12497	8,79
Рухлива за $t=25^{\circ}\text{C}$	<0,5	<0,25	1,64	<0,5	73,24	200,4	<1,0
Водорозчинна за $t=25^{\circ}\text{C}$	<0,5	<0,25	2,08	<0,5	0,53	201,8	<1,0
Розчинність у експерименті, (г/100 г)	не розч.	не розч.	56,5	не розч.	не розч.	16,0	не розч.
Середня кількість у відходах, (кг/т)	0,027	0,002	0,004	0,63	0,086	1,25	0,01
ГДК у ґрунті, (мг/кг) – валова форма	32,0	1,5	–	1500,0	–	80,0	–
ГДК у ґрунті, (мг/кг) – рухлива форма	–	–	23,0	–	3,0	6,0	4,0

Визначення класу небезпеки відходів: виходячи з фактичного вмісту у відходах, водорозчинності, активної реакції, найменший індекс токсичності мають сполуки натрію, зокрема гідрооксид. Розрахунок виконано з урахуванням LD_{50} цієї речовини для теплокровних тварин за формулою:

$$K_c = \frac{\lg(LD_{50})i}{(S + 0,1F + C_w)i}, \quad (4)$$

де: K_c – розрахунковий індекс токсичності відходів по LD_{50} для білих щурів, LD_{50} – середня смертельна доза хімічного інгредієнта під час попадання в шлунок, S – коефіцієнт, який відображає розчинність хімічного інгредієнта у воді, F – коефіцієнт летючості хімічного інгредієнта, C_w – кількість даного інгредієнта в загальній масі відходу, або його частка т/т; i – порядковий номер конкретного інгредієнта.

де: K_c – розрахунковий індекс токсичності відходів по LD_{50} для білих щурів.

Підставляючи значення, отримаємо:

$$K_c = \lg(150)/(1,0 + 0,0 + 0,56) = 1,39. \quad (5)$$

Враховуючи індекс токсичності відходів, розрахований через LD_{50} для лабораторних тварин одного з найнебезпечніших компонентів – гідрооксиду натрію ($1,3 < K_c < 3,3$), шлами гальванічні з осаджувачем (лугою, содою) належать до високо небезпечних відходів (II клас токсичності). Їх утилізацію слід проводити з дотриманням правил безпеки під час роботи з агресивними речовинами.

За результатами дослідження складу гальванічного шламу встановлено масовий вміст пріоритетних забруднювальних речовин на рівнях: хром — 1,25 кг/т, нікель — 0,01 кг/т.

Використавши необхідні для розрахунку початкові дані, деякі з яких вказано в додатках [5], отримуємо таке значення середньодобової дози нікелю:

$$LADD = \frac{C \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT \cdot 365} = \frac{10 \cdot 0,2 \cdot 5 \cdot 365}{70 \cdot 70 \cdot 365} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ мг / (кг} \cdot \text{добу)}. \quad (6)$$

Канцерогенний ризик від нікелю як додаткову вірогідність розвитку раку у індивідуума впродовж життя CR визначаємо за формулою:

$$CR = LADD \cdot SF = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,84 = 1,68 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$

Визначимо індекс небезпеки за формулою для пріоритетних забруднювальних речовин відходів гальванічного цеху, зокрема, для кадмію, нікелю, свинцю, хрому:

$$HI = \sum_1^4 HQ_i = \frac{0,002}{0,0005} + \frac{0,01}{0,02} + \frac{0,027}{0,0035} + \frac{0,005}{0,005} = 82,5. \quad (8)$$

Висновки. Оскільки індекс небезпеки $HI > 1$, то такий рівень ризику є неприйнятним, а забруднювальні речовини, які містяться у гальванічному шламі і надійшли в об'єкти довкілля внаслідок аварійної ситуації, негативно вплинуть на ґрунти, підземні води і, як наслідок, на здоров'я людини.

Викладене дозволяє зрозуміти згубність зберігання шламів на території підприємства та дає напрямок робіт для розвитку технологій переробки та повторного використання травільних розчинів в процесі травлення друкованих плат.

Підбиваючи підсумок викладеному матеріалу можна констатувати, що технологічні рішення, запропоновані в роботі, дозволять не допускати зберігання на території підприємств небезпечних шламів, що у свою чергу зменшить забруднення територій виробництва плат та приведе до поліпшення екологічної ситуації.

При такому вмісті солей повна відсутність будь-яких живих організмів і рослин гарантована на довгі роки й після ліквідації складу.

Література

1. Нестер А. А. Монографія. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат Хмельницький національний університет, 2016. 219 с.

2. Найденко В. В., Губанов Л. Н. Очистка и утилизация стоков гальванических производств. Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. — Н.Новгород: ДЕКОМ, 1999. 368 с.

3. Инженерная защита окружающей среды: Очистка вод. Утилизация отходов / Под ред. Ю. А. Бирмана, Н. Г. Вурдовой. Москва: Изд-во АСВ, 2002. 296 с.

Інформація про авторів: Мітюк Л. О., доцент, к.т.н.

E-mail: ludmila2346@ukr.net

