

А. А. Нестер /к. т. н./

Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна
e-mail: nesteranatol111@gmail.com

Обґрунтування видобутку міді зі стічних вод

А. А. Nester /Cand. Sci. (Tech.)/

National University, Khmelnytsky, Ukraine
e-mail: nesteranatol111@gmail.com

A ground of booty of copper is from effluents

Мета. Об'єктом дослідження є можливість використання міді зі стічних вод виробництва плат та гальваніки. Розглянуто сучасний стан з видобутку мідних руд і виробництва міді в Україні. Метою роботи є необхідність зменшити вплив стічних вод на навколишнє середовище. Результатом роботи стала пропозиція використання виділеної міді як сировини для промисловості.

Методика. Одним з найбільш бажаних шляхів вирішення проблеми відновлення травильних властивостей розчинів є підтримка їх постійними протягом усього процесу травлення, ліквідації стічних вод та добування стравленої міді проведенням електрохімічної регенерації травильних розчинів. Можливість електрохімічно регенерувати властивості розчинів доведена працями зарубіжних та вітчизняних дослідників [1].

У наш час сконструйовані та впроваджені у виробництво установки електрохімічної регенерації даних розчинів, що виключають шкідливі скидання та видаляють мідь.

Результати. Щоб уникнути нагромадження шламів на території підприємств пропонується використовувати технологію регенерації відпрацьованих розчинів травлення, при якій виділений метал використовується як вторинна сировина для виробництва міді, а регенований розчин повторно використовується для травлення друкованих плат. В основній частині викладено аспекти видобутку корисних копалин (міді) шахтним і відкритим способом. Наведено дані щодо розвіданих запасів мідних руд в Україні й реальні потреби в міді для успішної роботи промислових підприємств. Як приклад розглядається стан з утворенням шламів при роботі лінії травлення друкованих плат при нормальній роботі на одну зміну потужність. Так, при продуктивності лінії травлення 14 м²/год кількість шламів при місячній роботі в одну зміну складе приблизно 2400–2500 кг. Це призводить до нагромадження на територіях підприємств значних кількостей небезпечних відходів, які практично завдають шкоди ґрунтам, навколишньому середовищу.

Коротко викладено основні аспекти негативного впливу відходів виробництва плат і гальванічного виробництва на навколишнє середовище. Наведено розрахунки сумарного індексу безпеки шламу при існуючому становищі зберігання шламів на території підприємств.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що виявлено механізм одержання додаткової сировини зі стічних вод виробництва друкованих плат.

Практична значущість 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. (Табл. 2. Бібліогр.: 7 назв.)

Ключові слова: мідь, гальванічного виробництва, стічні води, друковані плати, регенерація.

DOI: 10.33101/S005-4968296

Постановка проблеми у загальному вигляді. Сьогодні чи не найбільший негативний вплив на довкілля серед галузей промисловості чинить видобуток корисних копалин. Діяльність підприємств видобувної галузі є постійним джерелом техногенної небезпеки та виникнення аварій, які нерідко спричиняють надзвичайні ситуації та забруднення природного середовища. За цих умов особливої ваги набуває дотримання підприємствами вимог чинного законодавства та заходів екологічної безпеки [2].

Для видобутку руди відкритим способом потрібно виконати розкривні роботи з переміщен-

ням великої кількості ґрунтів та інших порід. Так, якщо 20–25 років тому граничний коефіцієнт розкривних робіт приймався у розмірі 2–4 м³/т, то в цей час при розробці родовищ зі скельними гірськими породами він сягає 5–10 м³/т, а три розробціпологопадаючих родовищ з м'якими покриваючими породами – 20–25 м³/т. У цей час відкрита розробка покладів корисних копалин може виконуватися на глибинах до 250 м. Ці великі маси, які потрібно перемістити, скласти, свідчать про значні затрати праці та матеріальні витрати [3].

Природоохоронна діяльність у сфері над-
рокористування регламентується серед інших

Гірничим Законом України, який визначає такі основні вимоги до проведення гірничих робіт: забезпечення безпечного проведення гірничих робіт; раціональне видобування, використання корисних копалин і охорона надр [2].

У той же час гальванічні відходи підприємств та цехів травлення плат утворюють велику кількість шламів, які часто зберігаються на непідготовлених територіях підприємств та можуть шкодити довкіллю [1, 5–7]. Так, згідно з національною доповіддю про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 р. утворено шламів та рідких відходів очисних споруд у кількості 791 198,1 т і осад промислових стоків – 3 567 208,7 т [6]. На підприємствах Дніпропетровської області за даними Головного управління статистики від 02.06.2017 № 147 протягом 2016 р. утворилося 205,9 млн т відходів. Найбільшу частку утворення відходів у 2016 р. за категоріями матеріалів складають: осад промислових стоків – 964,3 тис. т, шлами та рідкі відходи очисних споруд – 560,0 тис. т, відходи чорних металів – 2488,4 тис. т. Протягом 2016 р. утилізовано 66,7 млн т відходів. На кінець 2016 р. в спеціально відведених місцях чи об'єктах накопичено 10,24 млрд т відходів, з них 284,33 тис. т відходів I–III класів небезпеки. Відходи у вигляді шламів є токсичними, токсичність яких залежить від технології процесу та технології очищення стічних вод. До складу шламів входять сполуки важких металів, тому зберігання їх у відходах може призводити до негативних наслідків впливу на довкілля та здоров'я людей [5].

В Україні є гостра потреба в міді, яка використовується дуже широко в електротехнічній промисловості та інших галузях. У той же час в Україні мало розвіданих родовищ мідних руд. Перспективні та прогнозні ресурси мідних руд оцінені: 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 із середнім вмістом міді 1,0 % оцінюються в 28 млн т металу. Все викладене свідчить про недостачу покладів мідних руд в Україні. Щорічні потреби України на цей метал становлять приблизно 120–140 тис. т, двадцять відсотків з яких забезпечуються власним мідним брухтом, а решту у вигляді чорнової міді доводиться завозити із сусідніх Росії та Польщі [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Складність і гострота проблеми зумовлені 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 завантажені, оскільки немає мідної сировини, а значна частина мідівмісного 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 дол. США валютної виручки додатково, тобто 30–40 млн дол. на рік [4]. Але аналіз патентної і технічної літератури показав, що в умовах недостачі сировини для виплавки кольорових металів питанням виділення міді зі стічних вод приділяється недостатня увага.

Формулювання цілей статті (постановка завдання). Технологія виробництва кольорових металів має свої особливості. Вони пов'язані з низькою концентрацією кольорових металів у руді порівняно із залізною (у рудах кольорових металів – лише кілька відсотків), а також наявністю в руді кількох металів. Наприклад, 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 і отримують мідний концентрат з вмістом металу 35 %. Потім відбувається плавка та продування в конверторі для отримання чорнової міді, останній етап – очищення від домішок (рафінування). При застосуванні спеціальної технології з мідної руди можна отримати й деякі інші кольорові метали [4].

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 враховуються споживчий, транспортний та екологічний чинники. Кольорова металургія є забруднювачем навколишнього середовища й головним джерелом надходження важких металів [4].

У той же час джерелом поповнення ресурсів брухту кольорових металів частково може стати виробництво плат та гальваніки, де мідь використовується як провідниковий матеріал і стравлюється в процесі підготовки поверхні до використання. Завданням дослідження є необхідність економічного обґрунтування видалення міді зі стічних вод та подальшого використання для промислових цілей.

Виклад основного матеріалу дослідження. Обстеження показали, що підприємствами, які займаються виготовленням друкованих плат, скидається цілий спектр металів: мідь, залізо, нікель, хром та ін. Так, при річній однозмінній роботі лінії травлення друкованих плат продуктивністю 14 м²/год буде виготовлено майже 28 000 м² заготовок, а кількість виділеного металу (міді) скла-

де приблизно 14 т, що при ціні 85 грн/кг складе 14000 кг·85 грн/кг = 1190000 грн. Цей метал може бути повторно використаний при застосуванні рекомендацій та рішень, запропонованих у цій роботі. Кількість металу, яка буде стравлюватися при відновленні промислового виробництва плат, може скласти (при однозмінній роботі і кількості ліній у роботі 350 шт.) 14 000 кг·350 = 4 900 000 кг = 4900 т.

Найбільш поширеним способом видобутку металічних руд (у 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 дозволяє застосовувати потужне й високопродуктивне обладнання. Однак при проведенні відкритих робіт на багато десятиліть з господарського обігу вилучаються 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 [3].

Другий за значенням спосіб розробки родовищ – підземний, на частку якого припадає близько 20 % видобутку заліза, до 45 – міді, до 70 – цинку, до 75 – олова й свинцю, 100 % вольфраму. Витрати на видобуток руди при підземній розробці родовищ помітно більші, ніж при відкритому способі. Однак він ведеться на родовищах, які економічно недоцільно або технічно неможливо розробляти відкритим способом. У зв'язку з першочерговим виснаженням легкодоступних запасів металічних руд глибина розробок поступово зростає, збільшуючи собівартість підземного видобутку. Тенденція збільшення глибини розробок простежується в усьому світі. У Канаді видобуток руд, що містять золото, мідь, нікель, ведуть на глибинах 1800–2600 м, у США міді та золота – на глибинах 1700–3000 м, в Індії золото дістають із глибини 3500 м. У Південноафриканській Республіці розробляється найглибше у світі родовище, де роботи ведуться на глибині понад 4000 м, а в Україні – 1500 м. Підземна розробка в низці випадків дозволяє повністю зберегти земну поверхню, що забезпечує значну перевагу перед відкритими гірничими роботами [4].

За результатом аналізу місць розташування техногенних утворень породних відвалів вугільної галузі складено узагальнену схему їх районів та в результаті обробки даних основних характеристик проведено градацію районів за об'ємами накопичення порід та зайнятими площами, з яких виокремлюються два потужних регіони – Донецький та Львівсько-Волинський, у яких площі відвалів займають 1370 га. Аналіз дозволяє встановити, що за об'ємом накопичених відвальних

порід лідером є Покровський район (27 відвалів) (понад 100 млн м³, або приблизно 250 млн т), крім того, його відвали займають найбільшу площу – 345,6 га землі, яку в разі промислового освоєння відвалів можна передати в користування та зменшити негативний вплив на навколишнє середовище та прилеглі населенні пункти [7].

У той же час частину необхідної мідної сировини можна отримати не з надр, а за допомогою очищення стічних вод виробництва плат та гальваніки.

Як показали результати наших досліджень, видалена зі стічних вод мідь відповідає вимогам, які дозволяють використати її в подальшому для переплавки або для металізації підложок плат при відповідних технологічних процесах [1].

На сьогодні найбільш поширені реагентні технології вилучення металів з води не забезпечують необхідної ефективності очищення води для її повторного використання, призводять до утворення і накопичення токсичних шлаків, які продовжують накопичуватися на територіях як діючих підприємств колишнього СРСР, так і заново утворених. Невирішеним залишається питання утилізації регенераційних розчинів, що утворюються при застосуванні іонообмінних технологій, які дозволяють створювати замкнені системи водокористування в гальванічних виробництвах [1].

Враховуючи факт створення технологій та обладнання, яке є екологічно безпечним та енергозберігаючим, ми маємо змогу оцінити, як забезпечуються економічні показники створеного на основі цього дослідження обладнання. При цьому ми повинні враховувати конкретні параметри установок, що створюють можливість повторного використання водних розчинів без скидання на очисні споруди як підприємства, так і міста. При визначенні економічної доцільності ми повинні виходити з критерію зменшення шкоди навколишньому середовищу.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження нового обладнання буде проводитися на річну програму виробництва заготовок.

Собівартість річного випуску продукції за проєктованим варіантом складеться з таких елементів:

$$C_2 = (C_1 - C_m - C_b + K_3 \cdot E_n), \quad (1)$$

де, C_1 – вартість за базовим варіантом; C_m – вартість виділеного металу; C_b – вартість зекономленої води; K_3 – капітальні витрати на додаткове обладнання; E_n – нормативний коефіцієнт порівняльної економічної ефективності.

Розрахунок проведено за умови річної програми роботи обладнання. Економічний ефект від впровадження нового обладнання вартістю 450000 грн складе 1 700 000 грн/р. Тобто впровадження нової технології очищення стічних вод

тільки однією установкою може принести більше 1 000 000 грн/р. економічного ефекту, покращить стан навколишнього середовища та дасть можливість реалізації екологічно безпечного процесу утилізації міді.

При оцінці небезпеки для навколишнього середовища шламу-відходів виробництва плат та гальваніки враховують міграційну здатність хімічних речовин у поверхневій й підземній воді, накопичення в ґрунті й рослинах, що виражають через розчинність хімічних сполук у воді. Токсичність відходів характеризується гранично допустимою концентрацією (ГДК) речовин у ґрунті і їхньому вмісті в загальній масі шламу [5]. Індекс небезпеки окремої хімічної речовини визначається за формулою:

$$K_i = \frac{ГДК_i}{(S + C_{\theta})_i} \quad (2)$$

де, K_i – індекс небезпеки; $ГДК_i$ – гранично допустима концентрація в ґрунті небезпечної хімічної речовини, що утримується у відходах, мг/кг ґрунту; S – коефіцієнт розчинності хімічної речовини у воді; C_{θ} – вміст хімічної речовини в загальній масі відходів, мг/кг; i – порядковий номер даної речовини.

Результати розрахунку сумарного індексу небезпеки шламу до видалення мідних сполук на одному з підприємств України наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунку сумарного індексу небезпеки шламу

Група речовин	ГДК _г , мг/кг	(S + C _θ) _г , мг/кг	K _i
Сполуки міді	3	73,98	0,0405
		21,15	0,141

Після видалення мідних сполук зі стічних вод (не перетворені в шлами) сумарний індекс небезпеки стає практично таким, що не несе небезпеки (табл. 2).

Таблиця 2

Результати розрахунку сумарного індексу небезпеки шламу виробництва плат та гальваніки після впровадження заходів з видалення міді

Група речовин	ГДК _г , мг/кг	(S + C _θ) _г , мг/кг	K _i
Сполуки міді	3	0,01	300,0
		0,03	100,0

У випадку неконтрольованого скиду шламів у навколишнє природне середовище можна виділити такі показники небезпеки, які характеризують процес:

1. Хімічне забруднення середовища (повітря, водойми, ґрунт).

2. Підвищена захворюваність населення, особливо молодого покоління, пов’язана із забрудненням навколишнього природного середовища.

3. Руїнування житла населення, а також виробничих споруд, майна та будинків.

Дані розрахунків (табл. 2) показують, що після видалення мідних сполук зі стічних вод (не перетворених у шлами) покращилися показники сумарного індексу небезпеки. Крім того, отримано сировину для виплавки міді.

Висновки з дослідження і перспективи подальших розвідок у заданому напрямі. Розрахунки показують економічну доцільність використання виділеної міді зі стічних вод підприємств, що продукують плати, для виробництва міді (економічний ефект від впровадження однієї установки складе приблизно 1 700 000 грн/р.).

При використанні міді, виділеної зі стічних вод, поліпшуються показники розрахунку сумарного індексу небезпеки шламу, що веде до поліпшення екологічної обстановки в районах виробництва друкованих плат (сумарний індекс небезпеки шламу замість існуючих значень 0,0405 і 0,141 став відповідно 300 і 100).

У подальшому в технологічні процеси виробництва плат та гальваніки мають включатися заходи щодо зменшення негативного впливу відходів виробництва плат та гальваніки на навколишнє середовище, а відходи, які можуть з’являтися в процесі виробництва, мають тут же перероблятися на необхідні для промисловості, сільського господарства та населення товари.

Бібліографічний список / References

1. Нестер А. А. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат: монографія / А. А. Нестер. – Хмельницький: Вид-во Хмельницького національного університету, 2016. – 219 с.

Nester A. A. *Ochistka stichnykh vod virobnitsva drukovanykh plat*. Khmel'nitskii, Vidavnitsvo Khmel'nitskogo natsionalnogo universitetu, 2016, 219 p.

2. Гірничий Закон України від 6.10.1999 № 1127-XIV [Електронний ресурс] // Відомості Верховної Ради України (ВВР). – 1999. – № 50. – Ст. 433. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1127-14>

Girnychyu Zakon Ukraine vid 6.10.1999 No. 1127-XIV. Vidomosti Verkhovnoy Rady Ukraine (VVR), 1999, no. 50, art. 433, available at: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1127-14>

3. Мала гірничча енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. –Д.: Східний видавничий дім, 2004–2013.

Biletskii V. S. (ed.) *Mala girnycha entsyklopediya in 3 vol.* / za red. D., Skhidnyu vydavnychyu dim, 2004-2013.

4. Червоний І. Ф. Кольорова металургія України. Т. 1, ч. 1: монографія / І. Ф. Червоний, В. М. Бредихін, В. П. Грицай [та ін.]. – Запоріжжя: ЗДІА, 2014. – 380 с.

Chervonyy I. F., Bredikhin V. M., Gritsay V. P., Ignatev V. S., Ivaschenko V. I., Manyak M. O., Smirnov V. O. *Kolorova metalurgiya Ukrainy*. Vol. 1, part 1. Zaporizhzhya, ZDIA, 2014, 380 p.

5. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник / под общ. ред. В. А. Филова. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1988.

Filov V. A. (ed.) *Vrednyye khimicheskie veschestva: Neorganicheskie soedineniya elementov 1-4 grup*. Leningrad, Khimiya, Leningradskoe otdelenie, 1988, 512 p.

6. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidi>

Natsionalna dopovid pro stan nawkolyshnogo pryrodnogo seredowyscha w Ukraini. Available at: <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidi>

7. Петльований М. В. Аналіз накопичення і систематизація породних відвалів вугільних шахт, перспективи їх розробки / М. В. Петльований, О. А. Гайдай // Геотехнічна механіка. – 2017. – № 136.

Petlowanyy M. W., Gayday O. A. *Analiz nakopychennya i systematyzaciya porodnykh widwaliv wugilnykh shakht, perspektyvy ikh rozrobky*. Geotekhnichna mekhanika, 2017, no. 136.

Цель. Объектом исследования является возможность использования меди со сточных вод производства плат и гальваники. Рассмотрено современное состояние добычи медных руд и производства меди в Украине. Целью работы является необходимость уменьшить влияние сточных вод на окружающую среду. Результатом работы стало предложение использования выделенной меди в качестве сырья для промышленности.

Методика. В основной части изложены аспекты добычи полезных ископаемых (меди) шахтным и открытым способом. Приведены данные по разведанным запасам медных руд в Украине и реальные потребности в меди для успешной работы промышленных предприятий. В качестве примера рассматривается состояние с образованием шламов при работе линий травления печатных плат при нормальной работе на полную мощность. Так, при производительности линии травления 14 м²/ч количество шламов при месячной работе в одну смену составит приблизительно 2400–2500 кг. Это приводит к накоплению на территориях предприятий значительных количеств опасных отходов, которые практически несут вред грунтам, окружающей среде.

Коротко изложены основные аспекты негативного влияния отходов производства плат и галь-

ванического производства на окружающую среду. Приведены расчеты суммарного индекса опасности шлама при существующем положении хранения шламов на территории предприятий.

Результаты. Во избежание накопления шламов на территории предприятий предлагается использовать технологию регенерации отработанных растворов травления, при которой выделенный металл используется в качестве вторичного сырья для производства меди, а регенерируемый раствор повторно используется для травления печатных плат.

Научная новизна работы заключается в том, что выявлен механизм получения дополнительного сырья из сточных вод производства печатных плат.

Практическая значимость состоит в том, что полученные результаты могут быть применены в производстве печатных плат для уменьшения влияния отходов производства на окружающую среду, а также получения дешевого сырья из сточных вод промышленных предприятий.

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

Purpose. The modern state with the booty of copper ores and production of copper are considered in Ukraine. The task of the article is to carry out a forecast of soil contamination with slurries of printed circuit boards and electroplating. This allows to improve the ecological safety of territories of enterprises producing boards and electroplating.

The methodology. The article uses mathematical methods of calculation according to the theory of porous media physicochemical hydrodynamics. This process is described by the equation of movement and conservation of mass of matter in vertical shifts.

Findings. The main result of the given work is to improve the method for determining consequences of soil contamination by sludge from PCB and electroplating producing shops.

The originality. To avoid the accumulation of sludge in the territory of enterprises we propose to use the technology of spent etching solution regeneration where the selected metal is used as secondary raw materials for copper production and recovered solution is reused for etching printed circuit boards. This way almost no sludge is generated, or their quantity is negligible.

Practical implications. The article helps to understand the harmfulness of sludge storage in the enterprise and shows the working method to develop recycling technologies and reuse etching solution during etching PCB.

Key words: copper, electroplating industry, sewer water, PCBs, regeneration.

**Рекомендована к публикации
д. т. н. И. С. Катеринчуком**

Поступила 10.11.2018