

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА АКАДЕМІЯ ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ ТА УПРАВЛІННЯ
МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НЕСТЕР АНАТОЛІЙ АНТОНОВИЧ

УДК 502.3;502.6;504.064.4;504.056

ДИСЕРТАЦІЯ

НАУКОВІ ОСНОВИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.А.Нестер

Науковий консультант,
Погребенник Володимир Дмитрович
доктор технічних наук, професор

Хмельницький – 2021

АНОТАЦІЯ

***Нестер А.А.* Наукові основи підвищення рівня екологічної безпеки гальванічного виробництва.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню важливої науково-прикладної проблеми розвитку теоретичних основ нового екологічно безпечного устаткування для гальванічних технологічних процесів, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів і дотримання норм безпечних впливів на довкілля природоохоронними системами постійного очищення, повторного використання металовмісних стічних вод гальванічного виробництва та друкованих плат.

Проаналізовано екологічні наслідки утримання на території підприємств шламів (відходів) при реагентній технології вилучення металів з стічних вод, а також впливу стічних вод на підземні води та ґрунти. Запропоновано використання оцінки рівня ризиків забруднення навколишнього середовища, проведеного для підприємств на основі використання методу експертних оцінок, яка передбачає опитування експертів – працівників підприємства та обчислення відповідних показників.

Обґрунтовано методологію оцінювання показників, що визначають рівень екологічної небезпеки викидів забруднювальних речовин в ґрунти. Важливою частиною наукового соціально-екологічного обґрунтування режимів експлуатації обладнання виготовлення плат та гальваніки на підприємстві є оцінювання впливу на навколишнє середовище (ОВНС), яка стає процедурою, що супроводжує виробничі проекти у відповідності з вимогами міжнародних організацій.

Обрані критерії оцінювання дають змогу виявити чинники і наслідки прояву ризиків для кожного напрямку виробничої діяльності. Вагомість критеріїв враховується введенням коефіцієнтів значимості, визначених експертним шляхом.

Аналіз шламів гальванічного виробництва, виробництва друкованих плат і шламів з шламонакопичувачів показав високий вміст в них металів. 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 прилеглих до місць складування ґрунтових покривів і поверхневих вод, а й підземних водних горизонтів.

Але, незважаючи на застосовувані методи очищення, сполуки важких металів проникають у промислові стічні води. Деяка кількість цих сполук потрапляє у воду також з атмосфери.

Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що їх активно поглинає фітопланктон, а після цього вони потрапляють до людини харчовим ланцюгом. Свою частку в погіршенні екологічного стану навколишнього середовища вносять підприємства, які використовують процеси виготовлення друкованих плат для забезпечення роботи сучасної електронної техніки.

Мідь використовують у виробництві друкованих плат, оскільки вона є провідником. Головне джерело надходження міді в природне середовище в такому виробництві – стічні води від її травлення, промивні води, шлами.

Сучасні підприємства, які в кращий для виробництва час, виробляли приблизно $4 \cdot 10^3 \text{ м}^2$ плат, накопичили на своїй території по 1500-3000 тон і більше відходів за рік у вигляді шламів, які зберігаються в ємностях, поліетиленових мішках і потрапляють під дію атмосферних опадів. У процесі дії на них атмосферних опадів солі вимиваються і переходять в ґрунт, поверхневі води, забруднюючи навколишнє середовище і підвищуючи рівень екологічної небезпеки.

Під час зберігання солей від травлення плат і гальваніки ґрунти, на яких можуть лежати солі, засолюються і це призводить до негативних явищ забруднення довкілля. З огляду на викладене, запропоновано виконання прогнозу засолення ґрунтів і порід зони аерації на техногенно порушеній території на різні терміни. Солі від поверхні землі рухаються в нижні горизонти

зони аерації за законами молекулярної дифузії. Відповідно до теорії фізико-хімічної гідродинаміки пористих середовищ цей процес можна описати для вертикального масоперенесення рівнянням руху і збереження маси речовини в похідних. Рух солей здійснюється тільки поровим простором. Пори займають 0,4 одиниці об'єму породи, тому максимальне значення прогнозованої засоленості на глибині x_m від поверхні землі складе 40 % на кордоні першого роду – поверхні землі. Запропоновано вибирати розрахункові точки через 0,5 м до рівня ґрунтових вод та зі значеннями засоленості: за вмістом солей менше 0,3 % ґрунти вважають засоленими, 0,3...0,5 % – ґрунти слабо засолені (засоленість вимірюється у відсотках сухого ґрунту). Це дає змогу прогнозувати рівні екологічної небезпеки викидів за відсотком засоленості та перевищення нормативних (гранично допустимих) рівнів забруднення.

Для зменшення впливу на навколишнє середовище запропоновано технологічну схему комплексного використання виділеної міді для металізації підложок під час виготовлення друкованих плат. З цією метою використано методи математичного моделювання і визначення електричного поля в електролізері, представленому у вигляді плоскої моделі. Як метод розрахунку вибрано метод інтегральних рівнянь для розв'язання диференціального рівняння Лапласа з відповідними граничними умовами. Дослідження проводилися під час моделювання процесу електроосадження міді з розчину сірчанокислого, борфтористоводневого, пірофосфатного і етилендіамінового електролітів (перспективних в європейських країнах).

Одночасно запропоновано виділяти мідь з відпрацьованого розчину та використовувати її як сировину для металізації плат та використання в промисловості народногосподарського комплексу. Для цього досліджено властивості виділеної з стічних вод міді, показано її відповідність необхідним показникам.

Для постійного видалення міді та відновлення травильних властивостей потрібне безперервне відновлення водного робочого розчину, коригування значень кислотності рН та відповідно зменшення впливу на навколишнє середовище. Практичне використання електрохімічного способу відновлення водних травильних розчинів пов'язано з економічними питаннями. Видалена мідь повинна мати відповідну якість для використання

її у вигляді вторинної сировини, тому проведені дослідження фізико-механічних властивостей електролітичних покриттів методом металографії, вимірюванням крайнього кута змочування, методами гнучкого катода, гойдаючого маятника і растрової електронної мікроскопії, вимірюванням мікрошорсткості, морфології поверхні, тонкої структури.

Обґрунтовано перелік способів та засобів автоматичного вимірювання товщини покриттів для забезпечення безперервного режиму роботи обладнання. Досліджено та обґрунтовано необхідність фільтрації стічних вод для довготривалої роботи установок відновлення. Мета даної частини роботи полягає в аналізі особливостей фільтрування рідин із змінною концентрацією домішок фільтрами, що функціонують за законами, прийнятими в узагальненій моделі Шехтмана.

На мулових майданчиках очисних споруд каналізації накопичено величезну кількість активного мулу, що утворюється під час багатоступінчастої обробки міських стічних вод. Запропоновано та досліджено можливість утилізації активного мулу як добрива, про що в додатку представлені відповідні документи.

Отримані в роботі наукові результати, запропоновані технічні засоби, рішення, рекомендації практично реалізовано в конструкторсько-технологічній документації для випуску установок відновлення відпрацьованих розчинів. Методики ідентифікації та експертного оцінювання рівня екологічної небезпеки використано в проектній діяльності інженерних підрозділів ПАТ “Завод Темп”, розташованому в м. Хмельницькому, ТОВ “НПП Спецтехобладнання”.

За матеріалами дисертації впроваджено лекції в курсах “Основи екології та промекології”, “Охорона праці та утилізація відходів”. Матеріали дисертаційної роботи використовуються під час виконання курсових проектів та науково-дослідних робіт за спеціальністю 263 “Цивільна безпека (Охорона праці)”.

Ключові слова: друковані плати, шлами, експлуатація, екологічна небезпека, методологія оцінки, мідь, муловий майданчик, фільтрація, важкі метали, хром, кадмій, олово.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Монографії:

1. **Нестер А. А.**, “Очистка стічних вод виробництва друкованих плат”, Монографія, Хмельницький, ХНУ, 219 с., 2016.
2. **Нестер А. А.**, Корчик Н.М., Баран Б.А. “Стічні води підприємств та їх очищення”. Монографія. Хмельницький, ХНУ 171 с., 2008.

Статті, які належать до наукометричних баз даних та фахових видань України:

3. **Nester A.A.**, Nikitin O.O., Romanishina O.V., Mitiuk L.O., Polukarov Yu.O. “Achieving environmental security with economic impact,” *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2020, № 6. С.115-120. <https://doi.org/10.33271/nyngu/2020-6/115>. (SciVerse Scopus).
4. **Nester A. A.**, Tretyakova L.D., Mitiuk L.O., Prakhovnik N.A., Husiev A.M. “Remediation of Soil Containing Sludge Generated by Printed Circuit Board Production and Electroplating,” *Journal of Environmental Research, Engineering and Management*, 2020, №4, pp. 68-75, <http://dx.doi.org/10.5755/j01.erem.76.4.25460>. (SciVerse Scopus).
5. **Нестер А.А.**, Никитин А.А., Романишина О.В., Мыслиборский В.В., Атаев С.В., Тютюнник О.С., Гордий Н.М. “Экономический эффект экологической безопасности гальванического производства,” *Теоретическая и прикладная экология*, 2020, №.4, pp. 86-92. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-086-092. (Web of Science Core Collection – Emerging Sources Citation Index (ESCI), Scopus)
6. Погребенник В.Д. та **Нестер А.А.**, “Оцінювання ризику від аварійних ситуацій під час зберігання відходів гальваніки,” *Екологічна безпека та природокористування*, №1 (33), с. 75-86, 2020. (Index Copernicus, Google Scholar)
7. Погребенник В.Д. та **Нестер А.А.**, “Очищення стічних вод гальванічних виробництв: екологічні та економічні аспекти,” *Енергетика: економіка, технології, екологія*, № 4, с. 108-113, 2019. (Index Copernicus, Ulrich's Web Global Serials Directory, Research Bib, Google Scholar)
8. **Нестер А.А.**, “Обґрунтування видобутку міді з стічних вод,” *Металургійна та гірничорудна промисловість*, №5 (314), с. 94-98, 2018. DOI:

10.33101/S005-4968296.

9. **Нестер А.А.**, “Оцінка екологічної безпеки територій підприємств виробництва плат та гальваніки,” *Екологічна безпека та природокористування*, № 3–4(24), с. 39-43, 2017. (Index Copernicus, Ulrich's Web Global Serials Directory, Research Bib, Google Scholar)

10. **Нестер А.А.**, “Наслідки забруднення ґрунтів шламами цехів друкованих плат та гальваніки,” *Екологічна безпека*, № 1 (23). с. 54-57, 2017. (Index Copernicus, Ulrich's Web Global Serials Directory, Google Scholar)

11. **Нестер А.А.**, “Екологічні аспекти ризику виробництва плат та гальваніки,” *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*, №1(15), с. 160-167, 2017.

12. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Модель фільтрування,” *Вісник національного технічного університету “ХПІ”. Збірка наукових праць. Тематичний випуск “Нові рішення в сучасних технологіях,”* №18, с. 103-107, 2012.

13. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Фільтрування через пористі середовища із спадною швидкістю,” *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №2, с. 41-45, 2012.

14. **Нестер А.А.**, Демчик С.П. “Масоперенос у фільтрах з неоднорідним завантаженням,” *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, №2(8), с. 59-64, 2012.

15. **Нестер А.А.**, Білик А. П., Демчик С. П., “Масоперенос водних розчинів у двошарових фільтрах,” *Вісник ХНУ*, №6, с. 57-60, 2012.

16. **Нестер А.А.**, “Дослідження електродів,” *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). Випуск №3 (20)*, с. 145-149, 2012.

17. Корчик Н.М., **Нестер А.А.**, Белікова С.В., “Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва,” *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №1, с. 152-156, 2012.

18. **Нестер А.А.**, Демчик С.П. “Фільтрування відпрацьованих водних розчинів”. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №1, с. 84-88, 2011.

19. **Нестер А.А.** “Підвищення екологічної безпеки відпрацьованих вод”. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №2, с. 60-63, 2011.

20. **Нестер А.А.**, Рогов В.М. “Очищення стічних вод з використанням цеолітів,” *Проблеми екології*, № 1_2, Донецьк, с. 62-67, 2010.

21. **Нестер А.А.**, “Використання осадів водних розчинів,” *Наук.-техн. збірник “Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки” Київського національного університету будівництва і архітектури*, Випуск 12, с. 89-93, 2009.

22. **Нестер А.А.**, Стрельбицький В.В., “Розрахунок замкнених систем водного господарства,” *Наукові праці. Серія “Техногенна безпека,” Миколаїв*, Випуск 64, Том 77, с. 80-82, 2008.

23. **Нестер А.А.**, “Коригування складу водних розчинів автоматизованих ліній травління друкованих плат,” *Наук.-техн. збірник “Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки” Київського національного університету будівництва і архітектури*, Випуск 10, с. 95-101, 2008.

24. **Нестер А.А.**, Романішина О.В., “Дослідження процесу мідніння в установках регенерації,” *Вісник ХНУ. Технічні науки*, №1. с. 79-83, 2007.

25. **Нестер А.А.**, Стрельбицький В.В. “Питання розрахунку апаратів в установках відновлення води”. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. №1(29). с. 24-27, 2007.

26. **Нестер А.А.**, “Коректування мідно-лужних розчинів в процесі відновлення,” *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №1(27), с. 26-29, 2006.

27. **Нестер А.А.**, Романішина О.В., “Визначення характеристик розчинів для повторного використання,” *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, №1. с. 37-41, 2005.

28. Корчик Н.М., **Нестер А.А.**, Романішина О.В., “Відновлення водних хлоридних травильних розчинів,” *Вісник ХНУ*, №1(65), с. 178-182, 2005.

Статті в закордонних спеціалізованих періодичних виданнях:

29. **Нестер А.А.**, “Решения электрохимической технологии для извлечения меди из сточных вод,” *Труды БГТУ. Серія 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, №2(235), с. 176-182, 2020.

30. **Нестер А.А.**, “Медь со сточных вод,” *Веснік Гродзенскага*

Дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы, Серыя 6, Том 8, №2, с.17-22, 2018.

31. **Нестер А. А.**, “Эколого-экономические аспекты регенерации отработанных растворов травления гальванических производств,” *Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета. Транспорт. Транспортные сооружения. Экология, №3, с. 52-59, 2018. (eLIBRARY.RU, РИНЦ)*

32. **Нестер А. А.**, “Влияние меди из сточных вод машиностроительного предприятия,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки, Выпуск 4, с. 295-301, 2018. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).*

33. **Нестер А.А.**, Евграшкина Г.П., Никитин А.А., “Прогноз загрязнения водоносного горизонта на участке сброса отработанного раствора, содержащего медь,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки. Выпуск 12, часть 2, с. 151-156, 2017. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).*

34. Лукьянова В.В., **Нестер А.А.**, “Статистическая оценка деятельности машиностроительного предприятия в условиях экологического риска,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки, Выпуск 7, с. 190-191, 2017. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).*

35. **Нестер А.А.**, Евграшкина Г.П., “Прогноз загрязнения машиностроительного предприятия шламами при производстве плат и гальваники,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки, Выпуск 6, с. 199-200, 2017. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).*

36. Лукьянова В.В., **Нестер А.А.**, “Оценка экологического риска машиностроительного предприятия при производстве плат и гальваники,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки, Выпуск 5, с. 141-151, 2017. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).*

37. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Оценка сложности задач теории фильтрования и применение математических методов анализа,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки, Выпуск 5. с. 254-260, 2016. (eLIBRARY.RU, РИНЦ)*

38. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, “Обработка сточных вод участков печатных

плат,” *Вестник ЯрГУ им. П.Г. Демидова. Серия Естественные и технические науки*, №3, с. 64-70, 2015. (eLIBRARY.RU, Перечень ВАК РФ)

39. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Фильтрация водных растворов и обобщения,” *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы*, Серия 6, Том 6, №1, С.41-49, 2016.

40. **Нестер А.А.**, Рогов В.М., “Регенерация сточных вод производства печатных плат,” *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*, Том 2(60), Выпуск 1, с. 72-79, 2015. (Chemical Abstracts Service, РИНЦ, EBSCO, EastView.).

41. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, “Определение параметров обработки технологических вод участков печатных плат,” *Вестник науки Сибири. Томский политехнический университет*, Спецвыпуск (15), с. 28-36, 2015.

42. **Нестер А.А.**, Рогов В.М., “Фильтрация вод участков печатных плат. Региональная архитектура и строительство,” *Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*, №4(21), с. 127-131, 2014.

43. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, Мыслиборский В.В., “Очистка растворов, содержащих краситель метиловый фиолетовый,” *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия экология и безопасность жизнедеятельности*, №4, с. 114-117, 2014.

44. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, Мыслиборский В.В., “Очистка отработанных водных растворов гальванических цехов,” *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*, №3(15), с. 96-110, 2014.

45. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, “Регенерация отработанных растворов производства плат,” *Вести высших учебных заведений Черноземья. Липецкий государственный технический университет*, №2, с. 36-44, 2014.

46. **Нестер А.А.**, Рогов В.М., “Очищение вод участков печатных плат,” *Вестник Калужского университета*, №1, с. 26-30, 2014.

47. Рогов В.М., **Нестер А.А.**, “Восстановление сточных вод печатных плат,” *Вестник Тверского государственного технического университета*, №1, (25), с. 64-72, 2014.

48. **Нестер А.А.**, “Контроль покрытия печатных плат,” *Вестник Витебского государственного технологического университета*, №25, с. 99-103, 2013.
49. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Модель фильтра постоянного сечения с однородной отработкой загрузки,” *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности*, №1, с.105-112, 2013. (РИНЦ).
50. Рогов В.М., Корчик Н.М., **Нестер А.А.**, “Восстановление травильных растворов в четырехкамерном электролизере,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, Выпуск 6, Часть 1. с. 75-83, 2013. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).
51. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Фильтрация отработанных водных растворов в гальваническом производстве,” *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, №18(44), с. 79-82, 2013. (РИНЦ).
52. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., “Повышение производительности фильтров с нисходящей скоростью,” *Вестник Гродзенскага Дзяржаўнага Ўніверсітэта імя Янкі Купалы*, Серыя 3 (137), с.87-92, 2012.
53. **Нестер А.А.**, “Восстановление меднохлоридных травильных растворов,” *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, Выпуск 12, Часть 2, с. 145-151, 2012. (eLIBRARY.RU, РИНЦ).
54. **Nester A.A.**, Drapak G.M., Kovtun I.I., “The Coat Control in Automatic Manufacturing Printed Circuit Boards,” *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol.18, No. 3A, Olsztyn, pp. 281-284, 2009.
55. **Nester A.A.**, Drapak G.M., “Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions,” *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol.17, No. 3A, Olsztyn. pp. 423-426, 2008. (Chemical Abstracts, Ulrich's International Periodicals Directory, CAB International, Environmental Abstracts).
56. Kalda G., **Nester A.**, Sokolan K., “Analysis of solutions polluting water from etching printed circuit boards,” *Zeszyty naukowe politechniki Rzeszowskiej*.

Budownictwo i inzynieria srodowiska. Aktualne problemy budownictwa i inzynierii srodowiska. Czesc 2– inzynieria srodowiska, Rzeszow, №211, z.37, pp. 159-163, 2004. (BazTech, Google Scholar)

Публікації в матеріалах конференцій:

57. Придолоба А.В., **Нестер А.А.**, “Безпека територій підприємств гальванічного виробництва,” на *XII наук.-техн. конф. Інституту енергозбереження та енергоменеджменту “Енергетика. Екологія. Людина”*. НТУУ КПІ ім. І.Сікорського, Київ, 7-8 травня 2020 р., с. 340-346.

58. **Нестер А.А.**, “Екологічні проблеми України в сучасних умовах,” на *XVIII Всеукр. наук.-техн. онлайн-конф. “Актуальні проблеми енергетики та екології”*, Одеса, 29-30 вересня 2020 р., ФОП Бондаренко М.О., с. 228-233.

59. **Нестер А.А.**, “Стан екологічних проблем України та задачі освіти,” на *X Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції “Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку”*, ТЕБ-2020, УДФСУ, Ірпінь, 20-29 жовтня 2020 р., с. 225-231.

60. **Нестер А.А.**, “Сучасні екологічні проблеми України умовах децентралізації,” на *наук.-практ. інтерн.-конф. фак.-ту інженерів землевпорядкування “Управління земельними ресурсами в умовах проведення децентралізації та диджиталізації”*, ХНАУ ім.Докучаєва, Харків, 23 вересня 2020 р. с. 28-33.

61. **Нестер А.А.**, Oliyuk Nadine, Мітюк Л.О, Луц Т.Е., “Способи покращення екологічного стану територій під час зберігання токсичних відходів,” на *III Міжн. наук.-практ. конф. “Енергозбереження та промислова безпека: виклики та перспективи”*, ТОВ Основа, Київ, 2–3 червня 2020 р., с. 255-263.

62. Pohrebennyk V.D., **Nester A.A.**, Prydoloba A.V., “Pollution of the territories of board`s production,” на *IV Міжн. наук.-практ. конф. “Прикладні науково-технічні дослідження”*, ФОП Семко Я.Ю., Івано-Франківськ, 1-3 квітня 2020 р., с. 90-92.

63. **Нестер А.А.**, Янушевська Т.Б., “Ризик зберігання гальванічних відходів на землях підприємств,” на *73-й наук. інтерн.-конф. асп., маг. та здобувачів*. Харків, Харківський нац. аграрн. ун-тет ім. В.В. Докучаєва, 21

квітня 2020 р., с. 38-42.

64. **Нестер А.А.**, “Очистка сточных вод операций травления печатных плат,” на *межд. научн.-практ. конф. “Передовые технологии в системах водоотведения населенных мест,”* УО БГТУ, Минск-Водоканал, 12-13.02.2020 г., с. 210-213.

65. **Нестер А.А.**, “Зменшення забруднення територій під будівництво та сільськогосподарське виробництво,” на *Всеукр. наук.-практ. конф., присв. 75-річчю факультету інженерів землевпорядкування “Геодезія та землеустрій: Сучасний стан, проблеми та перспективи розвитку,”* ХНАУ ім. В.В. Докучаєва, Харків, 25 вересня 2019 р., с. 22-27.

66. **Нестер А.А.**, “Утилізація відходів травлення друкованих плат та гальваніки,” на *XVII Міжн. наук.-техн. конф. “Проблеми екологічної безпеки”*, КНУ ім. М.Остроградського, Кременчук, 02-04 жовтня 2019 р., с. 35-39.

67. **Нестер А.А.**, “Екологічна безпека територій підприємств виробництва плат та гальваніки,” на *XIII Міжн. наук.-техн. конф. “Проблеми екології та енергозбереження”*, Видавець Торубара В.В., Миколаїв, 20-22 вересня 2019 р., с. 97-101.

68. **Нестер А.А.**, Мітюк Л.О., Зацарний В.В. Луц Т.Є., “Проблеми охорони праці та екології на підприємствах з гальванічними відходами,” на *II Міжн. наук.-практ. конф. “Енергозбереження та промислова безпека: виклики та перспективи,”* ТОВ Основа, Київ, 4–5 червня 2019 р., с. 222-228.

69. **Нестер А.А.**, “Екологічний ризик виробництва плат,” на *XVI Міжн. наук.-техн. конф. “Проблеми екологічної безпеки,”* КНУ ім. М.Остроградського, Кременчук, 04-06 жовтня 2018 р., с.103-106.

70. **Нестер А.А.**, “Забруднення ґрунтів шламами цехів друкованих плат та гальваніки,” на *XII міжн. наук.-техн. конф. “Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні,”* НУК, Миколаїв, 22-24.09.2017 р., с. 105-108.

71. **Нестер А.А.** та Демчик С.П., “Завдання фільтрування водних розчинів та застосування математичних методів аналізу,” на *X межд. научн.-практ. конф., посвященной 90-летию Днепропетровского гос. аграрн. ун-та “Вода: проблемы и*

решения,” ВТЦ Гамалія, Днепропетровск, 20.09.2012 г., с. 133-138.

72. **Нестер А.А.**, Демчик С.П., Смирнов А. Г., “Статистическая интерпретация модели фильтрации,” на *Третья Всерос. научн.-техн. конф. “Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология,”* КНИТУ, Казань, 23-25 мая 2012 г., с. 121-124.

73. **Нестер А.А.** та Білик А.П., “Очищення стічних вод кадмієвих покрить,” на *Всеукр. наук.-практ. конф. “Екологічна безпека держави,”* КНАУ, Київ, 17-18.04.2012 р., с. 226-227.

74. **Нестер А.А.** та Мітюк Л.О., “Обработка технологических растворов производства друкованих плат,” на *IX Всеукраїнська науково-практична конф. “Вода: проблемы и решения,”* ВТЦ Гамалія, Дніпропетровськ, 10.12.2009 р., с. 238-242.

75. **Нестер А.А.** “Створення автоматизованих ліній травлення плат з установками відновлення води,” на *11 Всеукр. наук.-практ. конф. “Географія та екологія: наука і освіта,”* УДПУ, Умань, 17-18 квітня 2008 р., с. 157-159.

76. **Нестер А.А.**, Рогов В.М. “Розрахунок замкнених систем водного господарства,” на *наук.-практ. конф. Полігони твердих побутових відходів. Проблеми управління та екологічного регулювання,* НПЦ Екологія, Наука, Техніка, Яремче, Івано-Франківська обл., 25-29 лютого 2008 р., с. 76-79.

Патенти:

77. Деклараційний патент №30791А. Спосіб регенерації хлоридних травильних розчинів. Н.М.Корчик, **А.А.Нестер**, заявл. 02.06.1998; опубл. 15.12.2000. Бюл. №7-11.

78. Деклараційний патент №48450А. Спосіб видалення міді з розчинів аміакатних комплексів. Н.М.Корчик, **А.А.Нестер**, В.С.Шугайлов заявл. 06.08.2001; опубл. 15.08.2002. Бюл. №8.

79. Деклараційний патент №48449А Спосіб відновлення міднохлоридного травильного розчину в діафрагмовому електролізері. Н.М.Корчик, **А.А.Нестер**, В.С.Шугайлов заявл. 06.08.2001; опубл. 15.08.2002. Бюл. №8.

SUMMARY

Nester A.A. Scientific bases of level of galvanic production ecological safety elevation. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 21.06.01 - Ecological safety. State Ecological Academy of Postgraduate Education and Management of the Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and applied problem of development of theoretical bases of new ecologically safe equipment for galvanic technological processes, providing rational use of natural resources and observance of norms of safe influences on environment by nature protection systems of constant clearing, reuse of metal-containing sewage of galvanic production and printed circuit boards.

The ecological consequences of sludge (waste) retention on the territory of enterprises with the reagent technology of metal extraction from wastewater, as well as the impact of wastewater on groundwater and soils have been analyzed. It has been proposed to use the assessment of the level of risks of environmental pollution conducted for enterprises on the basis of the method of expert assessments, which involves interviewing experts - employees of the enterprise and calculating the relevant indicators.

The methodology of assessment of indicators that determine the level of environmental hazard of pollutant emissions into soils has been substantiated. An important part of the scientific social and environmental justification of the operation of circuit board and electroplating equipment at the enterprise is environmental impact assessment (EIA), which becomes a procedure that accompanies production projects in accordance with the requirements of international organizations.

The selected evaluation criteria make it possible to identify the factors and consequences of the manifestation of risks for each area of production activity. The

weight of the criteria is taken into account by introducing expert coefficients determined by experts.

Analysis of galvanic production sludge, production of printed circuit boards and sludge from the tailings pond showed a high content of metals in them. Under the influence of precipitation, especially acid rain, a gradual secondary environmental pollution is observed. High water content of the territory, loose permeable soils complicate the choice of landfills for industrial waste and limit their area, create conditions for heavy metal ion contamination not only adjacent to storage sites of soil and surface water, but also groundwater.

However, despite the treatment methods used, heavy metal compounds penetrate industrial wastewater. Some of these compounds also enter the water from the atmosphere.

The ecological danger of heavy metals is that they are actively absorbed by phytoplankton, and then they enter the human food chain. The share in deterioration of an ecological condition of environment is brought by the enterprises which use processes of manufacturing of printed circuit boards for maintenance of modern electronic equipment work.

Copper is used in the manufacture of printed circuit boards because it is a conductor. The main source of copper in the natural environment in such production is wastewater from its digestion, wash water, sludge.

Modern enterprises, which at the best time for production, produced about $4 \cdot 10^3$ m² of boards, have accumulated on their territory 1500-3000 tons and more of waste per year in the form of sludge, which is stored in containers, plastic bags and exposed to precipitation. In the process of precipitation on them, salts are washed away and penetrate into the soil, surface water, polluting the environment and increase the level of environmental hazards.

During the storage of salts from etching boards and electroplating, the soils on which salts may lie are salted and this leads to the negative effects of environmental pollution. In view of the above, it is proposed to fulfill the forecast of salinization of soils and rocks of the aeration zone in the technogenic disturbed area for different

periods. Salts from the earth's surface move to the lower horizons of the aeration zone according to the laws of molecular diffusion. According to the theory of physicochemical hydrodynamics of porous media, this process can be described for vertical mass transfer by the equation of motion and conservation of mass of matter in derivatives. The movement of salts is carried out only by the pore space. The pores occupy 0.4 units of rock volume, so the maximum value of the predicted salinity at a depth of x_m from the earth's surface will be 40% at the boundary of the first kind i.e. the earth's surface. It is proposed to choose the calculation points after 0.5 m to the groundwater level and with salinity values: the salt content of less than 0.3% soils are considered saline, 0.3 ... 0.5% - slightly saline soils (salinity is measured as a percentage of dry soil). This makes it possible to predict the levels of environmental hazard of emissions by the percentage of salinity and exceeding the normative (maximum allowable) levels of pollution.

To reduce the impact on the environment, a technological scheme of complex use of isolated copper for metallization of substrates during the manufacture of printed circuit boards has been proposed. For this purpose, methods of mathematical modeling and determination of the electric field in the cell, presented in the form of a flat model, have been used. The method of integral equations for solving the Laplace differential equation with the corresponding boundary conditions has been chosen as the calculation method. The research was carried out during the simulation of the process of electrodeposition of copper from a solution of sulfuric acid, hydrogen sulfide, pyrophosphate and ethylenediamine electrolytes (that are promising in European countries).

At the same time, it is proposed to extract copper from the spent solution and use it as a raw material for metallization of boards and use in the industry of the national economic complex. To do this, the properties of copper isolated from wastewater have been studied. Its compliance with the required indicators has been shown.

Continuous removal of copper and restoration of etching properties requires continuous reduction of the aqueous working solution, adjustment of pH values and, accordingly, reduction of the impact on the environment. Practical use of an

electrochemical way of restoration of aqueous pickling solutions is connected with economic issues. Removed copper must be of appropriate quality for use in metallization processes and as secondary raw materials, so studies of physical and mechanical properties of electrolytic coatings by metallography, measurement of extreme wetting angle, flexible cathode, swinging pendulum and scanning electron microscopy, micro roughness, surface, fine structure.

The list of methods and means of automatic measurement of coating thickness to ensure continuous operation of the equipment has been substantiated. The necessity of wastewater filtration for long-term operation of restoration plants has been investigated and substantiated. The purpose of this part of the work is to analyze the features of filtering liquids with variable concentrations of impurities by filters that operate according to the laws adopted in the generalized Schechtman model.

A huge amount of activated sludge, which is formed during the multi-stage treatment of urban wastewater, has been accumulated on the sludge sites of sewage treatment plants. The possibility of utilization of activated sludge as fertilizer is offered and investigated. The corresponding documents have been presented in the appendix.

The scientific results obtained in the work, the offered technical means, decisions, recommendations are practically realized in the design and technological documentation for release of installations of restoration of the fulfilled solutions. Methods of identification and expert assessment of the level of environmental hazard were used in the project activities of engineering units of PJSC “Plant Temp”, located in Khmelnytskyj, LLC “NPP Spetstekhobladnannia”.

According to the materials of the dissertation, lectures in the courses “Fundamentals of Ecology and Promecology”, “Labor Protection and Waste Disposal” have been introduced. The materials of the dissertation are used during the implementation of course projects and research papers in the specialty 263 “Civil Safety (Occupational Safety)”.

Key words: printed circuit boards, sludge, exploitation, ecological danger, assessment methodology, copper, sludge pad, filtration, heavy metals, chromium, cadmium, tin.

ЗМІСТ

	Стор
АНОТАЦІЯ	2
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	6
ANNOTATION	15
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	34
1.1. Екологічні проблеми гальванічного виробництва та друкованих плат	34
1.2. Лінії та автоматизовані комплекси друкованих плат, їх вплив на навколишнє середовище. Забезпечення екологічної безпеки	41
1.3. Екологічна небезпека та характеристика забруднень навколишнього природного середовища	47
1.4. Аналіз джерел формування екологічної небезпеки технологічними процесами	54
1.5. Висновки до розділу 1 та обґрунтування напряму досліджень	69
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ РИЗИКІВ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ДІЇ АНТРОПОГЕННИХ ЧИННИКІВ	72
2.1. Оцінювання ризику екологічної небезпеки на підприємстві виробництва плат та гальваніки	72
2.2. Діагностування ризиків екологічної діяльності підприємства	78
2.3. Вплив техногенних елементів на стан навколишнього природного середовища та інженерні шляхи підвищення екобезпеки довкілля	81
2.4. Оцінювання ризику від аварійних ситуацій під час зберігання гальванічних відходів	91
2.5. Висновки до розділу 2	99

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ	100
3.1. Чинники формування екологічної небезпеки в техносфері	100
3.2. Методика дослідження процесу введення корегувальних речовин у водний розчин	103
3.3. Введення коригувальних речовин у відпрацьований водний розчин для зменшення впливу на екологічний стан довкілля	108
3.4. Коригування значень рН та Eh для відновлення розчинів та створення екологічно безпечної технології	118
3.5. Методика контролювання параметрів технологічного процесу	130
3.6. Контролювання параметрів технологічного процесу для зменшення скидів травильних розчинів в навколишнє середовище	142
3.7. Висновки до розділу 3	159
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ МЕТАЛІЗАЦІЇ	161
4.1. Методика регенерації хромовмісних розчинів, фільтрування для покращення екологічних показників	161
4.2. Регенерація та утилізація розчинів як чинник зменшення тиску на довкілля	162
4.3. Дослідження очищення та відновлення відпрацьованих хромовмісних розчинів	186
4.4. Математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів без скидів стічних вод у навколишнє середовище	198
4.5. Висновки до розділу 4	221
РОЗДІЛ 5. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПІД ЧАС ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ ВОД, УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЛЬТРАЦІЇ	222

5.1. Методика очищення промивних вод та захисних покриттів, утилізація осадів стічних вод для зменшення проявів екологічної небезпеки.	222
5.2. Очищення промивних вод як складова екологічної безпеки	223
5.3. Дослідження електродів для уловлювання металів з промивних розчинів гальванічних процесів	229
5.4. Математичне моделювання фільтрації промивних вод та відпрацьованих розчинів для зменшення скидів в довкілля	234
5.5. Обґрунтування можливості використання відходів в аграрній сфері та направлених на забезпечення екологічної безпеки	249
5.6. Висновки до розділу 5	252
РОЗДІЛ 6. ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ЗАПРОПОНОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ. ЕКОЛОГОЕКОНОМІЧНИЙ АСПЕКТ СТВОРЕННЯ ОБЛАДНАННЯ	254
6.1. Коригування травильних розчинів для поліпшення екологічної обстановки навколо підприємств виробництва плат та гальваніки	254
6.2. Удосконалення технології переробки шкідливих речовин з концентрованих розчинів для підвищення екологічної безпеки	265
6.3. Знешкодження промивних вод від друкованих плат та гальваніки	268
6.4. Застосування фільтрування для очищення промивних, стічних вод	272
6.5. Оцінювання екологічної безпеки територій підприємств після використання запропонованих рішень	273
6.6. Економічне оцінювання прийнятих рішень із впровадження екологічно безпечного обладнання	277
6.7. Висновки до розділу 6	279
ВИСНОВКИ	280

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	283
ДОДАТКИ	313
Додаток А. Документи впровадження екологічно чистої технології	313
Додаток Б. Рекомендований розрахунок установки відновлення водних розчинів для повторного використання	325
Додаток В. Патенти	336
Додаток Д. Визначення розміру шкоди через забруднення важкими металами земельної ділянки підчас виготовлення друкованих плат та гальваніки	339

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Eh – окисно-відновний потенціал	Н.В.Е. – нормальний водневий електрод
PCDF– поліхлорований дібензофуран	НПС – навколишнє природне середовище
TCDD – тетрахлордибензол- <i>n</i> -діоксин	НХСЕ нормальний хлорсрібний електрод
АГЛ – автоматизовані гальванічні лінії	ОРТА – окисно-рутенієвий-титановий анод
АЗС – автомобільні заправні станції	ОС – очисні споруди
БПК – біологічна потреба кисню	ОСВ осади стічних вод
ВАХ – вольт-амперна характеристика	ПАР –поверхнево-активні речовини
ВВЕ – вуглецево-волокнисті електроди	ПФЕ – повний факторний експеримент
ВВМ – вуглеграфітовий волокнистий матеріал	рН – водневий показник
ВТРтаЕ – відпрацьовані травильні розчини та електроліти	СВ – стічні води
ГДК – гранично-допустима концентрація	СВГВ – стічні води гальванічних виробництв
ГДС – гранично-допустимий скид	СПАР – синтетичні поверхнево-активні речовини
ДМ – друкований монтаж	СПЗ – сміттепереробні заводи
ДП – друкована плата	ТВВ – тверді відходи виробництва
ЗР – забруднювальні речовини	ТЕС – теплові електричні станції
ІВМ – іони важких металів	ТПВ – тверді промислові відходи
ІС – інтегральна схема	ТВВ – тверді відходи виробництва
К.Х.Р. – концентровані хромовмісні розчини	ХСК – хімічне споживання кисню
КХСЕ – каломельний хлорсрібний електрод	ШР – шкідливі речовини
МЛ – мідно-лужний розчин	

ВСТУП

Актуальність роботи. Економічні потреби населення та держави призвели до активного розвитку науки, техніки та разом з тим породили комплекс небезпек для здоров'я людини та навколишнього середовища. Ріст виробництва для задоволення потреб все більшої кількості населення, його негативний вплив на навколишнє середовище, тобто дія антропогенних чинників та природних явищ, створюють проблеми та підвищують рівень екологічної небезпеки. Так щорічно промисловістю скидається понад 500 млн. м³ забруднених стічних вод без очищення. За теперішніх технологій очищення води відбувається накопичення на виробничих та енергетичних об'єктах високотоксичних шлаків, котрі не підлягають захороненню і вимагають дорогих технологій перероблення (в протилежному випадку стають елементом екологічного лиха).

Негативним чинником, що позначається на якості природних вод, є низька ефективність наявних очисних споруд. Зокрема, незадовільно працюють ті централізовані біологічні очисні споруди, де велика частка води припадає на промислові стічні води, які надходять на каналізаційні очисні споруди без попереднього очищення на локальних очисних спорудах підприємств.

Стан водопостачання та водовідведення в Україні за 2014-2019 рр. свідчить, що забір води зменшується і головною причиною є спад виробництва. У той же час велика кількість вод скидається недостатньо очищеними та створюють екологічні проблеми (952 млн.м³ в 2018 р.) [99, 180-182, 248, 315].

Все це свідчить про те, що водні екосистеми України зазнають антропогенного навантаження, що постійно зростає, і це незважаючи на зниження обсягів промислового виробництва взагалі, так і виготовлення друкованих плат. Це зумовлено незадовільним станом очисних споруд різних об'єктів господарської діяльності, що супроводжується зростанням об'ємів неочищених забруднених стоків.

Зараз актуальними є проблеми очищення води від іонів важких та

кольорових металів в гальванічних виробництвах та у виробництві плат. Найпоширеніші реагентні технології вилучення цих металів з води не забезпечують необхідної ефективності очищення води для її повторного використання, призводять до утворення і накопичення токсичних шламів, які продовжують накопичуватись на територіях як діючих підприємств колишнього СРСР, так і заново утворених. Не вирішеним залишається питання утилізації регенераційних розчинів, що утворюються підчас застосування іонообмінних технологій, які дають змогу створювати замкнені системи водокористування в гальванічних виробництвах [20, 53-56, 84-87, 92-94, 152-154, 251].

Виготовлення друкованих плат є комплексом складних технологічних операцій. Виробництво використовує цілу низку електролітів і технологічних розчинів, які є джерелами забруднення навколишнього природного середовища. Після скидання відпрацьованих травильних розчинів необхідно виконати їх знешкодження щоб не допускати підвищення рівня екологічної небезпеки.

Обстеження показали, що підприємства, які виготовляють друковані плати, скидають цілий спектр металів – мідь, залізо, нікель, хром і т.ін [173-174, 183-188, 206-211].

Аналіз відходів виробництва, показує, що основними джерелами забруднень виробництва радіоелектронної апаратури є гальванічне виробництво і виробництво друкованих плат, тому що найбільша кількість токсичних компонентів, насамперед, іонів металів, надходить з мідьутримуваними розчинами [8-9, 15, 19, 28-32, 35-36, 72, 79, 93-94, 104, 108, 131, 151-154, 173-174, 183-188, 226-228, 273-283].

Джерелом утворення мідьутримуваних концентрованих розчинів виробництва друкованих плат є операції мідніння і травлення [298, 308, 312], а тому основним металом, який забруднює навколишнє природне середовище (НПС) є мідь, що надходить з водою від виробництва операцій травлення. Тому розроблення ефективних бехвідходних технологій є актуальною проблемою, виконання якої сприяє підвищенню рівня екологічної безпеки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до науково-дослідної роботи “Розробка екологічно чистої технології утилізації стічних вод виробництва плат та гальваніки” (2014 р, шифр роботи 16–2014 ТС, номер держреєстрації 0114U007394) та пов'язана з темами “Розробка екологічно чистої технології вилучення з води та утилізації важких металів” (№2192), та відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України від 21.08.2000р. № 1291 “Про затвердження конвенції зменшення об'єму викидів важких металів”.

Ідея роботи полягає у зменшенні забруднення довкілля відходами гальванічного виробництва та друкованих плат створенням нових екологічно безпечних технологій.

Мета роботи – розвиток теоретичних основ нових екологічно безпечних технологій гальванічного виробництва та друкованих плат для зменшення негативного впливу небезпечних відходів на навколишнє середовище, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля.

Досягнення цієї мети передбачає розв'язання таких завдань:

- проаналізувати статистику накопичення відходів гальванічного виробництва, а також сучасний стан науково-технічного забезпечення технологій та виявити шляхи зменшення шкідливого екологічного впливу їх наслідків на довкілля і життєдіяльність людей;
- дослідити ризики та небезпечні чинники з виявлення впливу відходів гальванічного виробництва на стан ґрунтів в місцях їх збереження;
- створити новий, екологічно безпечний технологічний процес та устаткування для гальванічного виробництва, що забезпечує раціональне використання природних ресурсів, дає змогу додержати нормативи шкідливих впливів на довкілля;
- виконати дослідження для визначення складу компонентів травильного розчину лінії травлення плат, який дозволяє забезпечити збалансовані показники швидкості травлення та одночасного відновлення

відпрацьованого розчину без скидів у навколишнє середовище;

– виконати експериментальні дослідження з виявлення впливу відходів гальванічного виробництва на стан ґрунтів в місцях їх збереження;

– розробити математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів;

– розробити наукові засади безпечної технології перероблення шкідливих речовин стічних вод від травлення друкованих плат, що дають змогу додержати нормативи шкідливих впливів на довкілля та підвищення екологічної безпеки;

– створити математичну модель процесу фільтрування стічних вод;

– розробити наукові рекомендації та визначити кількісні показники впливу шламів від процесів виготовлення плат та гальваніки на навколишнє середовище та впровадити засоби підвищення рівня екологічної безпеки у виробництво за рахунок зменшення їх кількості.

Об'єкт дослідження – процеси забруднення довкілля, зумовлені зберіганням на території підприємств відходів гальванічного виробництва, екологічна безпека процесу очищення відпрацьованих водних розчинів ліній виготовлення друкованих плат, гальванічних цехів та стічних вод.

Предмет дослідження – оцінювання впливів на навколишнє природне середовище відходів ліній виготовлення друкованих плат, гальванічних виробництв та управління їх екологічною безпекою.

Методи дослідження. Для досягнення визначеної мети та вирішення поставлених завдань використано теоретичні й експериментальні методи. У роботі застосовано комплексний системний підхід, який містить аналіз накопичення відходів, їх вплив на ґрунти та підземні води в місцях зберігання, планування проведення експериментальних робіт, аналітичні та експериментальні методи визначення впливу стічних вод на стан навколишнього середовища.

Під час виконання досліджень в роботі використано методи хімічного аналізу, математичного моделювання, масоперенесення. Методи математичної статистики застосовували для опрацювання одержаних експериментальних

даних, оцінювання їх достовірності та відтворюваності, визначення результатів експериментального дослідження, зокрема, для дослідження динаміки поширення елементного складу у ґрунтах.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку теоретичних основ нового екологічно безпечного устаткування для гальванічних технологічних процесів, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів і дотримання норм безпечних впливів на довкілля природоохоронними системами постійного очищення, повторного використання металовмісних стічних вод гальванічного виробництва та друкованих плат. При цьому:

вперше:

– оцінено вплив забруднення ґрунтів на території складування відходів гальванічного виробництва та друкованих плат на основі аналітичного рішення Карслоу-Егера, і показано, що за один рік верхній шар ґрунту товщиною в 0,5 м перейде в категорію слабо засолених, а через 10 років сольовий профіль досягне глибини 1,5 м, що призведе до знищення живих ґрунтових організмів упродовж довгих років і після ліквідації складів зберігання шламів;

– запропоновано теоретичні засади створення екологічно безпечної технології отримання міді зі стічних вод оптимізацією параметрів технологічного процесу підтриманням комплексу характеристик, зокрема, водневого показника рН, окисно-відновного потенціалу E_h та нових конструкцій титанових електродів з полірованою поверхнею для стабільності технологічного процесу, що забезпечує отримання до 1000 кг мідної сировини на одній установці для переплавки та використання як провідникового матеріалу та покращення сумарного індексу небезпеки шламу виробництва плат та гальваніки більше ніж в 5 разів (з 0,012 до 0,061) без скидів стічних вод у навколишнє середовище;

– оптимізовано методами факторного експерименту склад компонентів травильного розчину, який за своїми характеристиками дає змогу забезпечити збалансовані показники швидкості процесу та одночасного відновлення відпрацьованого розчину без скидів у довкілля;

– встановлено, що використання нової запропонованої технології обробки стічних вод призводить до зростання сумарного індексу небезпеки шламу з вмістом міді від травлення друкованих плат, відповідно, з 0,7575 до 100, а зменшення складування шламів на території підприємства досягає 2000-2100 кг на місяць для окремого підприємства, що створює умови до покращення екологічної обстановки в районі розміщення гальванічного виробництва;

– обґрунтовано можливість використання електрохімічних методів для визначення товщини покриттів оловом на мідній основі, що дає змогу автоматизувати процес виготовлення друкованих плат без скидів відпрацьованого розчину, а відтак – без утворення шламів, а також здійснювати контроль всіх етапів процесу утилізації відходів, і забезпечує її інтегрування у загальну систему забезпечення екологічної безпеки;

– удосконалено підходи до створення установок з псевдозрідженим шаром струмонепровідних частин для очищення промивних стічних вод з малими концентраціями шкідливих речовин до 0,002-0,005 г/л, використання яких запобігає формуванню високотоксичних речовин і сприяє забезпеченню екологічної безпеки;

– розроблено математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів з використанням методу інтегральних рівнянь для процесу електроосадження міді з розчинів сірчанокислового, борофтористоводневого, пірофосфатного і етилендіамінового електролітів, що забезпечують усунення скидів стічних вод у навколишнє середовище;

отримали подальший розвиток:

– науковий підхід до створення математичної моделі процесу фільтрування стічних вод з постійною і змінною концентрацією домішок через пористі середовища із спадною швидкістю, що дає змогу мінімізувати негативний вплив рідких скидів у водні об'єкти та утворення шламів до 1 кг/добу з розрахунку скидів стічних вод один раз в 2-3 місяці.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що розроблено і практично реалізовано дієві методи управління екологічною

безпекою об'єктів виготовлення друкованих плат та гальваніки, спрямовані на раціональне використання природних ресурсів, додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля, а саме:

- розроблено схемотехнічні рішення на технологічну лінію для повторного використання стічних вод;
- розроблено методику отримання металу з стічних вод, яку застосовано у виробництві провідникової продукції;
- досліджено небезпечний вплив шламів на ґрунти та підземні води на територіях підприємств;
- розроблено метод очищення промивних вод з малими концентраціями шкідливих речовин за остаточної концентрації металу в промивній воді в межах 0,002-0,005 г/л;
- розроблено метод та досліджено процес металізації плат металом, виділеним зі стічних вод.

Установки та окремі лінії, розроблені на основі досліджень, захищено патентами України, забезпечено конструкторською документацією та поставлено промисловим підприємствам, що дозволить суттєво зменшити скиди в навколишнє середовище та сприяє забезпеченню екологічної безпеки (копії патентів подано в додатку).

Окремі установки та обладнання впроваджено в ТОВ “НПП Спецтехобладнання”, ДП “Новатор”, ПАТ “Укрелектроапарат”, ПАТ Завод “Темп”, ПП “Рематоменерго”.

У додатках подано рекомендований розрахунок характеристик установки відновлення водних розчинів для повторного використання. Використання в реальних умовах розробленої технологічної установки-електролізера для відновлення промивних вод травлення, операцій кадміювання з концентрацією шкідливих речовин 2-3 г/л дозволяє на практиці реалізувати запропоновану технологію з метою забезпечення екологічної безпеки.

Розроблені рішення системи управління екологічною безпекою та процесу утилізації відходів можна використати при розробленні систем поводження з шкідливими речовинами в різних регіонах України.

Розроблено математичну модель процесу фільтрування, яка послужить для подальшого розвитку теорії фільтрування та її застосування в реальних умовах. Застосування фільтраційних схем дасть змогу зменшити забруднення водних ресурсів і зовнішнього середовища, що забезпечить підвищення екологічної безпеки.

Результати дисертаційних досліджень зі створення екологічно безпечних процесів утилізації небезпечних відходів гальванічних процесів використовуються в навчальному процесі Хмельницького національного університету в нормативних дисциплінах “Основи екології та промекології”, “Охорона праці та утилізація відходів”.

Впровадження результатів дослідження підтверджено відповідними актами.

Особистий внесок здобувача: Дисертація базується на матеріалах науково-дослідних робіт, які були виконані автором безпосередньо або під його науковим керівництвом впродовж 1999 – 2020 рр. Постановка задач, проведення досліджень, опрацювання та аналіз одержаних результатів виконано особисто здобувачем, або під його керівництвом. Теоретичні узагальнення, висновки та рекомендації виконано автором безпосередньо.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на конференціях: 6 міжнародній науково-практичній конференції “Наука і освіта 2003” (Дніпропетровськ-Донецьк-Харків, 2003 р.); 2-й міжнародній науково-практичній конференції “Динаміка наукових досліджень 2003” (Дніпропетровськ-Черкаси-Одеса, 2003 р.); міжнародній українсько-польській конференції “Механіка та інформатика” (м. Хмельницький, 2004 р.); 8 міжнародній науково-практичній конференції “Наука і освіта 2005” (Дніпропетровськ, 2005 р.); міжнародній науково-практичній конференції “Полігони твердих побутових відходів. Проблеми управління та екологічного регулювання” (Яремче Івано-Франківська обл., 2008 р.); міжнародній

конференції III Konferencja Ochrona i inzynieria Srodowiska-zrownowazony rozwoj”. Akademia Gorniczo-Hutnicza im. Stanislaw Staszica (Краків, 2008 р.); IX Всеукраїнській науково-практичній конференції: “Вода: проблемы и решения” (Дніпропетровськ, 2009 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Екологічна безпека держави” (Київ, 2011 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Проблеми відтворення та охорони біорізноманіття України” (Полтава, 2011 р.); VII Міжнародній науковій конференції “Фальцфейнівські читання” (Херсон, 2011 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Екологічна безпека держави” (Київ, 2012 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Проблеми відтворення та охорони біорізноманіття України” (Полтава, 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Актуальні питання енергозбереження як вимога безпеки життєдіяльності” (Київ, 2018 р.), I Всеукраїнській науковій конференції. “Актуальні питання техногенної та цивільної безпеки України” (Миколаїв, 2018 р.); XVI Міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми екологічної безпеки” (Кременчук, 2018 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції “Енергозбереження та промислова безпека: виклики та перспективи” (Київ, 2019 р.); VII Всеукраїнському з’їзді екологів з міжнародною участю (Вінниця, 2019 р.) 5 Міжнародній конференції “Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості” (Харків, 2019 р.), XIII Міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми екології та енергозбереження”, (Миколаїв 2019 р.), XVII Міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми екологічної безпеки” (Кременчук, 2019 р.), V Міжнародній науково-практичній конференції “Енергетична безпека навколишнього середовища” (Луцьк 2019 р), Всеукраїнській науково-практичній конференції “Геодезія та землеустрій: Сучасний стан, проблеми та перспективи розвитку” (Харків 2019 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Иновационные материалы и технологии» ИМТ-2020 (Мінськ, 2020 р), Міжнародній науково-методичній конференції “Экологическое образование и устойчивое развитие. Состояние, цели, проблемы и перспективы” (Мінськ, 2020 р), Міжнародній науково-

технічній конференції "Передовые технологии в системах водоотведения населенных мест" (Мінськ, 2020 р), "Прикладні науково-технічні дослідження 2020" (Івано-Франківськ, 2020 р.).

Публікації. За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 79 наукових праць, у тому числі: 2 монографії, 23 статті у фахових журналах, що входять до переліку, затвердженого ДАК України, 31 статтю опубліковано в закордонних фахових журналах, з них 3 – в журналах, віднесених до наукометричних баз Scopus і Web of Science, 20 публікацій у збірниках матеріалів та доповідей українських та міжнародних науково-технічних конференцій. За темою дисертації одержано 3 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація містить вступ, шість розділів, висновки, додатки, список використаних джерел та додатки. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 282 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 74 рисунками, текст містить 72 таблиці, у бібліографії наведено 325 літературних джерел. У додатках подано розрахунок параметрів установки відновлення водних розчинів для повторного використання та акти впровадження.

РОЗДІЛ 1.

СУЧАСНИЙ СТАН ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

1.1. Екологічні проблеми гальванічного виробництва та друкованих плат

Закон України “Про охорону навколишнього природного середовища” визначає екологічну безпеку як стан НПС, при якому забезпечується попередження погіршення екологічної обстановки та виникнення небезпеки для здоров'я людей, що гарантується здійсненням широкого комплексу взаємопов'язаних екологічних, політичних, економічних, технічних, організаційних, державно-правових та інших заходів [112-113, 136-139, 245, 248, 320].

Довкілля вважається безпечним, коли його стан відповідає встановленим у законодавстві критеріям, стандартам, лімітам і нормативам, які стосуються його чистоти (не забрудненості), ресурсомісткості (не виснаженості), екологічної стійкості, санітарних вимог, видового різноманіття, здатності задовольняти інтереси громадян [112-113, 136-139, 245, 248, 320].

Екологічна небезпека – це сукупна небезпека, діяльність техногенних систем, під впливом яких виникли природні екологічні фактори та негативні природні процеси. У зв'язку з тим, що антропогенне і технічне перевантаження на довкілля постійно зростає, закріплено перелік видів діяльності і об'єктів, що являють собою підвищену екологічну небезпеку, який постійно поновлюється [112-113, 117].

Об'єктами підвищеної небезпеки вважаються такі, на яких використовуються, виготовляються, переробляються, зберігаються або трансформуються небезпечні речовини чи категорії речовин у кількості, що дорівнює або перевищує нормативно встановлені порогові маси, а також інші об'єкти, які є реальною загрозою виникнення надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру. Екологічно небезпечні види діяльності і об'єкти – це важливі чинники, які потребують розробки оптимальних заходів із

забезпечення екологічної безпеки. Серед таких об'єктів є і гальванічні цехи та цехи виготовлення друкованих плат [1, 84-87, 92-94, 162-163, 173-174].

Проблеми з накопиченням та утилізацією твердих промислових відходів виникають і потребують свого вирішення в кожній цивілізованій країні. Не являється виключенням і Україна. На сьогоднішній день в нашій державі накопичено 25 млрд. тон твердих промислових відходів, які займають площу 1600 км² або рівну п'ятій частині площі Чернівецької області. Інвентаризація та статистична звітність за останні 10 років свідчить, що на підприємствах України щороку утворюється 1 млрд. твердих промислових відходів. Із них 100 млн тон токсичних, а 2,5-3,5 млн тон високотоксичних, які за європейськими стандартами відносяться до першого класу небезпеки. Кількість підприємств, на яких фіксують токсичні відходи перевищує 2500. Загальний обсяг накопичення токсичних відходів становить 4,5 млрд тон, а поточні витрати на їх утримання становлять щорічно більше 25% від вартості виробленої продукції [180-182].

За обсягами утворення домінують токсичні відходи, які містять важкі метали (хром, свинець, нікель, кадмій, ртуть). Переважно це відходи підприємств чорної і кольорової металургії, хімічної промисловості, машинобудування (гальванічні виробництва), гірничо-хімічні комбінати та інші [1, 84-87, 129, 177].

Сучасний етап розвитку суспільства залежить від вирішення екологічної безпеки, захисту людини, довкілля від надмірного техногенного впливу. Екологічна безпека виявилась надто актуальною після доповіді комісії ООН "Наше загальне майбутнє", опублікованій у 1987 р. Комісія підняла проблеми НПС, вперше прозвучало поняття яке стали називати як "сталий розвиток". Сталий розвиток та безпека мають важливе значення при виборі шляхів злагодженої взаємодії природи і суспільства. Керівники більшості країн світу в Ріо-де-Жанейро на конференції 1992 р. на основі висновків комісії прийняли всесвітню програму дій "Порядок денний на XXI століття". Україна приєдналася до програми: прийнято курс сталого розвитку, який передбачає проведення життєво важливих реформ в ринковій економіці для забезпечення високого рівня життя і безпеки громадян. Тобто, найважливішими стають лінії екологічної безпеки, із

вирішенням проблем оцінки екологічного ризику, покращення екологічного стану регіонів, в яких розвинена промисловість, сільське господарство [112, 307, 315].

Необхідність досліджень у екологічному напрямку, проблеми охорони атмосферного повітря, ґрунтів, водного середовища, їх стан викликає деградацію довкілля і завдає шкоди здоров'ю населення особливо промислових районів. Практичне і наукове значення екологічних проблем визначається тим, що, повітря є джерелом життя людини, тваринного світу, є основою технологічних процесів діючих підприємств [301-304, 312, 316-320, 322].

Найгостріша екологічна проблема міст та регіонів України – забруднення повітря промислових міст. Держкомстат України свідчить, що більше 11 тисяч діючих підприємств викидають ЗР в атмосферне повітря. Дві третини населення України мешкають на територіях, де стан атмосферного повітря не відповідає нормам. Висока концентрація виробництва, розвинена транспортна інфраструктура, велика щільність населення, характерні для таких міст, як Київ, Кривий Ріг, Запоріжжя, Дніпропетровськ, Одеса, Маріуполь створюють велике навантаження на біосферу [3, 44-45, 57, 76, 83].

Сформувалася катастрофічна ситуація із забрудненням навколишнього природного середовища та здоров'ям людей у багатьох містах України. Тому розвиток методів оцінювання, аналізу екологічного ризику є основою для пошуку методів керування екологічною безпекою, які повинні бути спрямовані на збереження здоров'я людини та забезпечення розвитку держави.

Причинами появи екологічного ризику є виникнення аварійних ситуацій на підприємстві та збільшення викидів забруднюючих речовин. Другою причиною може стати розкид проектних параметрів джерел викидів–збурювальних факторів. Ця ймовірність і характеризує екологічний ризик появи впливу забруднення на людину. Не існує єдиного визначення поняття екологічного ризику, так і критеріїв його оцінки. Головні складності в тому, що постійно виявляються нові фактори ризику, джерела забруднення, ще не вивчені, а отже нові знання механізму їх впливу, що підтверджують автори терміну “екологічний ризик” [60-61, 67, 130, 162-163, 287].

Прикладом використання системи гранично-допустимої концентрації є оцінювання забруднення атмосферного повітря [57, 143, 288, 317-319]. Якщо концентрація ЗР не перевищує середньодобової гранично допустимої концентрації, то ризик несприятливих для здоров'я ефектів вважається відсутнім. У випадку перевищення нормативів індекс забруднення атмосфери обчислюється згідно рівняння:

$$ІЗА = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ГДК_{CD}^i} \right)^{a_i}, \quad (1.1)$$

де, C_i – концентрація i - тої речовини, мг/м³;

a_i – коефіцієнт; $ГДК_{CD}^i$ – середньодобова ГДК i -ї речовини, мг/м³.

Далі розраховується ризик R впливу речовини на людину:

$$R = 1 - \exp\left(\ln 0,84 \cdot \frac{ІЗА}{K_3}\right), \quad (1.2)$$

де, K_3 – коефіцієнт запасу.

З промисловими стічними водами у різні водойми (моря, озера, річки, водосховища) надходить така велика кількість іонів важких металів (ІВМ), що вони стають суттєвою перешкодою в життєдіяльності живих організмів. Відповідно до шкали стрес-факторів за дією на людський організм ІВМ висуваються на перше місце (135 балів), залишаючи далеко позаду такі фактори, як шумові ефекти, радіоактивні відходи, хімічні добрива. Метал попадає в біохімічний цикл перетворень елементів, а оскільки ІВМ є потенційно токсичними, то вони наносять шкоду живим організмам [18, 27-30, 46, 54, 82, 100, 111, 125-128].

Основними технологічними процесами, в яких задіяні ІВМ, є процеси нанесення гальванопокриття, в результаті яких утворюються багатокомпонентні металовмісні стічні води. Причина вкрай негативної дії гальванічних виробництв на оточуюче середовище полягає у тому, що на переважній більшості підприємств у технологічних процесах нанесення покриття корисно витрачається тільки 10-30% солей важких металів, решта поступають із промивними водами в мережу виробничого водовідведення і є

невід'ємною частиною стічних вод гальванічних виробництв (СВГВ). На працюючих підприємствах більшість очисних споруд морально та фізично застаріли і не відповідають сучасним вимогам щодо ефективності очищення стічних вод від ІВМ не тільки перед їх скиданням у природні водойми, але й у системи господарсько-побутового водовідведення. Тому в останні роки значні зусилля дослідників зосереджено на пошуку дієвих методів підвищення ефективності існуючих виробничих очисних споруд. Визначальними критеріями вибору при цьому повинні бути екологічна чистота та ресурсозбереження [250-256, 273-283, 293, 300, 312-316, 321].

При виготовленні друкованих плат використовують підложки, основою яких є матеріал-гетинакс, або склотекстоліт з нанесеною з двох сторін мідною фольгою (плакований міддю). В окремих випадках, які будуть названі нижче, використовують нефольгований діелектрик. Основними способами, якими користуються підприємства для виготовлення друкованих плат на сьогодні є такі, які викладено нижче [84-87, 173-174, 268, 298].

Хімічний. На поверхню фольги наносять захисний малюнок для захисту провідників при витравлюванні міді, потім проводиться процес травлення, промивка для видалення залишків травильного розчину, фінішна сушка горячим повітрям. Отвори для виводів електрорадіоелементів виконують свердлуванням, або штампуванням після витравлювання міді і не металізують. Цей метод ще називають субтрактивним. Недоліком такого способу є наявність шламів, що не знаходять практичного застосування.

Електрохімічний. Провідний малюнок утворюється в результаті електрохімічного осадження металу. Часто метод називають напівадитивним через те, що збережена операція травлення тонкого шару металу, котрий утворюється на всій поверхні плати під час хімічної металізації. Вихідним матеріалом є нефольгований діелектрик. Захисний малюнок наносять таким чином, щоб відкритими оставались ті ділянки поверхні, які належить металізувати з метою утворення провідникових елементів схеми. Метод

знаходить застосування головним чином в дослідному і дрібносерійному виробництві через малу продуктивність.

Комбінований. Представляє собою поєднання хімічного та електрохімічного способів. Вихідний матеріал- фольгований діелектрик. Провідний малюнок отримують витравлюванням міді, а отвори металізують за допомогою хімічного мідніння з наступним електрохімічним нарощуванням шарів міді. Характеризується меншою трудомісткістю в порівнянні з електрохімічним методом, але зберігає недоліки хімічного способу.

Адитивний. Вихідний матеріал- нефольгований діелектрик. Сенс цього методу полягає в утворенні провідного малюнка за посередництва металізації товстим шаром хімічної міді (25-35 мкм), що дозволяє виключити застосування гальванічних операцій та операцій травлення. Дозволяє суттєво зменшити ширину провідників та зазори між ними, що в свою чергу ущільнює монтаж на платах, дозволяє знизити собівартість плат на 15-20%. Застосування адитивного методу в масовому виробництві ДП обмежено низькою продуктивністю процесу хімічної металізації, інтенсивним впливом електролітів на діелектрик, трудомісткістю одержання металевих покриттів з потрібною адгезією.

Як видно з перерахованих методів виготовлення ДП, всі вони пов'язані з хімічними способами обробки поверхні, які ведуть до накопичення відпрацьованих водних розчинів, котрі потребують відновлення або подачі на очисні споруди підприємств та подальшої обробки на міських очисних спорудах. Як показує огляд патентної і науково-технічної інформації, найпоширенішими методами знешкодження відпрацьованих стічних вод виробництва ДП та гальваніки є реагентні методи, після яких залишаються шлами, які є елементами, що породжують питання зростання екологічної небезпеки.

Можна відзначити значну кількість робіт вітчизняних науковців, які присвятили свої дослідження питанням розробки технологій знешкодження скидів промислових підприємств. До таких науковців слід віднести Філіпчука В.Л., Рогова В.М., Гончарука В.В., Душкіна С.С., Терновцева В.О., Хоружого П.Д., Хоботову Е.Б., Шмандія В.М., Гомелю М.Д, Радовенчика В.М.,

Кучеренко В.І., Клименко-Мешкову Н.А., Андронova В.А., Донченко М.І., та багато інших. Окремі дослідники (Кучеренко В.І.-Нижній Новгород) пробували створити локальні системи відновлення відпрацьованих розчинів, але це були установки з виділенням металу-міді в вигляді порошку, що створювало додаткові труднощі при подальшій експлуатації [273-283, 299].

У процесі роботи над дисертацією та розробці документації досліджено також технології окремих підприємств України (“ПАТ Темп”, ДП “Новатор”, “Росток”), Росії (ВАТ ЦНПО “Ленинец”), Латвії (“Комутатор”). Ці дослідження дали можливість стверджувати, що практично підприємства не відновлюють відпрацьовані травильні розчини, а використовують реагентні методи, що веде до погіршення екологічної обстановки в місцях виготовлення плат через наявність шламів та відсутність безпечних методів їх утилізації [22, 73, 84-87, 92, 97, 104, 149-154].

Створення локальних замкнених систем в сучасних умовах, як правило, вимагає створення єдиної автоматичної лінії. Технологія єдиної автоматичної лінії, як і будь-яка технологія, має свої недоліки. У той час, як єдиний автомат допускає лише добір вибіркового плат з носія виробів і тим самим існує помірна можливість контролю і відповідно ретуші, то роздільна технологія дає можливість налагодити контроль від 0 до 100 %. Вироби повинні випускатися і не повинні надмірно контролюватися. Слід зазначити, що група дефектів, викликана контактом виробів з обслуговуючим персоналом і машинами (особливо при транспортуванні) в інтегрованій системі, усувається. Отже, концепція єдиної автоматичної лінії безвідходного виробництва будується на принципі контролю технологічного процесу в цілому, а не контролю якості ДП [196].

Як викладено вище в основі виготовлення плат лежать хімічні процеси, результатом дії котрих є відпрацьовані розчини, які підлягають знезаражуванню, утилізації. Так, в процесі травлення з 1 м² друкованих плат стравлюється близько 0,5 кг міді, яка в вигляді шламів зберігається на території підприємств, частково надходить на очисні споруди міст та попадає в ґрунти та водне середовище, викликає їх забруднення та негативно впливаючи на стан здоров'я населення, тобто впливає на стан екологічної безпеки [80, 89, 226-228, 244, 262-264, 272, 293, 322].

1.2. Лінії та автоматизовані комплекси друкованих плат, їх вплив на навколишнє середовище. Забезпечення екологічної безпеки

В наш час для виготовлення друкованих плат використовують модульні лінії. Модульна конструкція, із вбудованою в кожний модуль автономною системою електроавтоматики, дозволяє гнучко змінювати компонування ліній відповідно до техпроцесу самостійно самим споживачем, і тим самим забезпечити адаптацію устаткування під технологічні вимоги, що змінюються в процесі виробництва [84-87, 92, 173-174, 268].

Нижче представлено типова схема лінії, яку використовують в процесах виробництва плат. На цій схемі показано окремі напрямки виводу стічних вод, які виокремлюють підчас роботи обладнання (рис. 1.1).

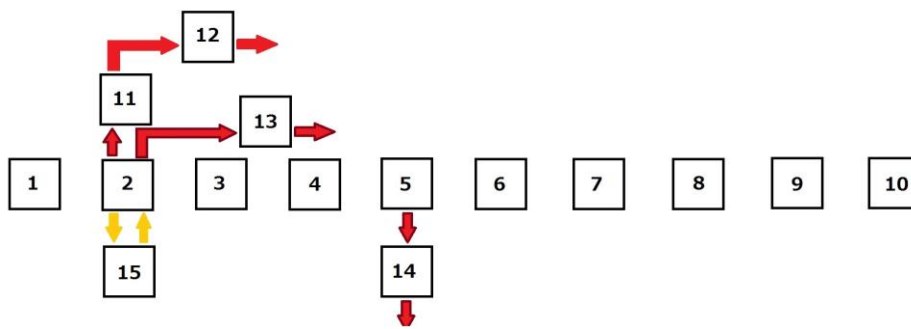


Рис. 1.1 – Сучасна лінія травлення

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 – модуль завантаження | 9 – модуль холодного сушіння |
| 2 – травильний модуль | 10 – модуль вивантаження |
| 3 – модуль освітлення | 11 – очисні споруди підприємства |
| 4 – оглядовий модуль | 12 – очисні споруди міста |
| 5 – 3-й модуль каскадного промивання | 13 – очисні споруди (розбавлення) |
| 6 – 2-й модуль каскадного промивання | 14 – очисні споруди підприємства |
| 7 – 1-й модуль каскадного промивання | 15 – фільтраційні споруди |
| 8 – модуль горячого сушіння | |

Основними шкідливими речовинами, що виділяються в атмосферу від виробництва є наступні: пил міді та склотекстоліту, пари та аерозолі неорганічних кислот, лугів, органічних розчинників, а на поверхні ґрунтів шлами.

Нижче представлено спрощену схему однієї з ліній, які використовують в процесах виробництва друкованих плат (рис.1.2).

зм	щтм	пм	сом-1	нм	сом-2	сом-1	гсм	рм
----	-----	----	-------	----	-------	-------	-----	----

Рис. 1.2 – Комплекс модулів КМ-1 для лужного травлення плат:

зм – завантажувальний модуль; щтм – модуль травлення; сом-1– модуль промивання; апм – модуль аміачного промивання; сом-2 – модуль промивання з рециркуляцією; нм – модуль огляду; гсм – модуль горячого сушіння; рм – модуль розвантаження.

Крім визначеного обладнання використовують лінії підготовки поверхні, лінії фінішного відмивання плат від технологічних забруднень горячою проточною водою та деіонізованою з застосуванням ультразвуку і наступного сушіння нагрітим повітрям, тощо. Структура цих ліній аналогічна приведеним на рис.1.2 та побудована також за модульним принципом. Склад розчинів, що використовуються при роботі однієї з ліній, показано в табл.1.1.

Таблиця 1.1. – Склад розчинів, що використовують при роботі лінії КМ-1

ЩТМ	АПМ	СОМ-1	СОМ-2	СОМ-1	ГСМ
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ – 80-100 г/л (по Cu)	Хлористий аммоній аміак повітря–20-30 л/г	H_2O	$(\text{NH}_2)\text{Cl}$ – 80-90 г/л	H_2O t=18- 5°C	Пові тря
NH_4Cl_2 – 10-100 г/л	NH_4Cl – 190-210 г/л	t=18- 25°C	HCl – 50-60 г/л		t=40- 60°C
$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{C}$ О ₃ - 20-30 г/л	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – 20-30 г/л $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_3$ – 10-50 г/л		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 5-6 г/л		
NH_3 – 5-20 г/лт=40÷45 °С.	t=18-30°C Cu^{2+} - до 20 г/л		t=18-45°C		

Сучасне вітчизняне обладнання має значні витрати води для забезпечення технологічних процесів виготовлення друкованих плат. Приклад таких ліній з величинами витрат води приведено в табл. 1.2.

При травленні плат відходами процесу є CuCl_2 при проведенні процесу в кислому середовищі, або $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ в процесі лужного травлення. Для визначення маси відходів використаємо формули відходів CuCl_2 та $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$.

Масова доля дозволяє визначити загальну масу відходів.

Маса відходів $M_g(\text{CuCl}_2)=63,5+35,5\cdot 2=63,5+71=134,5$.

При 0,5 кг стравленої міді з 1 м^2 підложки маса відходів складе

$$M_g[(\text{Cl}_2/\text{Cu})\cdot 0,5+0,5]=[(71/63,5)\cdot 0,5+0,5]=0,56+0,5=1,06 \text{ кг.}$$

Аналогічно визначимо масу відходів при лужному травленні

$$M_g\text{Cu}(\text{NH}_3)_4=63,5+14\cdot 4+1\cdot 12=63,5+68=131,5.$$

При 0,5 кг стравленої міді з 1 м^2 підложки маса відходів складе

$$m_g[(\text{NH}_3)_4/\text{Cu})\cdot 0,5+0,5]=[(68/63,5)\cdot 0,5+0,5]=0,54+0,5=1,04 \text{ кг.}$$

При продуктивності лінії $12\text{ м}^2/\text{год}$ кількість шламів за 8 год роботи сягає величини більше 96 кг, що при місячній однозмінній роботі складе 2100-2150 кг.

Таблиця 1.2 – Сучасні лінії та величини витрат води при експлуатації

Назва лінії	Позначення	Витрата води, $\text{м}^3/\text{год}$
Комплекс модулів для лужного травлення друкованих плат	КМ-1	4,8
Комплекс модулів для хімічної підготовки поверхні підложок перед нанесенням фоторезисту	КМ-2	6,0
Комплекс модулів для хімічної підготовки поверхні підложок перед пресуванням	КМ-3	6,0
Комплекс модулів для проявлення фоторезисту	КМ-4	6,0
Комплекс модулів для зняття фоторезисту	КМ-5	6,0
Комплекс модулів для хіміко-механічної підготовки поверхні заготовок	КМ-6	7,2
Комплекс модулів для кислого травлення	КМ-8	6,0

Сучасні підприємства, які в кращий для виробництва час виробляли приблизно $4\cdot 10^3\text{ м}^2$ плат, накопичили на своїй території по 1500-3000 тон відходів за рік в вигляді шламів, які зберігають в ємностях, поліетиленових мішках та попадають під дію атмосферних осадів. У процесі дії на них

атмосферних осадів солі вимиваються та переходять в ґрунт, поверхневі води, забруднюючи НПС та підвищуючи рівень екологічної небезпеки (розрахунки наслідків такої екологічної небезпеки приведені в 2 розділі дисертаційної роботи) [226-228, 244].

Екологічну небезпеку міді, що скидають в рибогосподарчі водойми, визначають за формулою [51, 59, 80-82, 84]:

$$EN = \frac{C_o}{ГДК} , \quad (1.3)$$

де, C_o – концентрація речовини в розчині перед скиданням в водойму;

$ГДК$ – гранично-допустима концентрація речовини в водоймі.

Тоді при концентрації, що допускається для скиду в каналізацію підприємства, екологічна небезпека складе величину (в межах 60) $\cdot 10^6$ в залежності від складу розчинів [84].

Отже, зниження негативного впливу виробництва плат та гальваніки на НПС може бути досягнуто за рахунок регенерації відпрацьованих розчинів та підвищенням ефективності очищення стічних вод. Екологічний критерій розчинів та електролітів та всього гальванічного виробництва визначають сумою значень екологічного критерію кожного компонента технологічного розчину, що застосовується в цеху.

Нижче представлено склад компонентів до впровадження схем регенерації за нашими дослідженнями (табл.1.3).

Зокрема, для представленого розчину травлення друкованих плат, екологічний критерій можна подати виразом [84]:

$$EK = \sum_i \left[\frac{C_o}{ГДК} \cdot \frac{g}{\Omega} \cdot (1 - \alpha) \right]_i , \quad (1.4)$$

де, g – швидкість виносу технологічного розчину;

α – ступінь очищення стічних вод, яка залежить від концентрації речовини, що подається на очистку та після очистки;

Ω – витрата води на промивні операції;

C_o – концентрація шкідливої речовини.

Таблиця 1.3 – Склад компонентів до впровадження схем регенерації

№ п/п	назва компонентів	показники, г/л
1	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$	80-100
2	$\text{NH}_4 \text{Cl}$	10-100
3	$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20-30
4	NH_3	5-20

Підставивши цифрові значення (при значеннях компонентів речовини в розчині перед скиданням в водойму) отримаємо:

$$EK = \sum_i \left[\frac{C_o}{ГДК} \cdot \frac{g}{\Omega} \cdot (1 - \alpha) \right]_i \text{ або } EK = \left[\frac{130}{0,001 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{0,3}{\Omega} \cdot (1 - 0,95) \right]_i = \frac{1,95 \cdot 10^4}{\Omega} \leq 1$$

Тобто, тільки для одного компонента необхідно використати для очищення таке обладнання, у котрого ступінь очищення повинен бути більше 95-96% або різко збільшити витрату промивної води, кількість якої може скласти величину не менше 19,5 м³/год.

Отже, зниження негативної дії гальванічного виробництва та виробництва виготовлення плат на НПС повинно досягатись підвищенням ефективності очищення стічних вод, зменшенням водопостачання за рахунок використання кращих схем та зниженням екологічної небезпеки застосовуваних розчинів.

Екологічна небезпека гальванічного виробництва визначається не тільки стічними та промивними водами, але і концентрованими відпрацьованими розчинами, елюатами та твердими відходами. Тому, екологічний критерій небезпеки гальванічного виробництва та виробництва плат повинен передбачати частоту зміни відпрацьованих розчинів, надійність захоронення твердих відходів та прийме наступний вигляд [84]:

$$EN = \sum_i \left[\frac{C_o}{ГДК_{\text{вода}}} \cdot \frac{g}{\Omega} \cdot (1 - \alpha) \right]_i + \sum_i \left[\frac{C_o}{ГДК_{\text{грунт}}} \cdot \frac{g + \frac{V}{T}}{M} \cdot \alpha \cdot (1 - \eta) \cdot (1 - \beta) \right]_i, \quad (1.5)$$

де, $ГДК_{\text{вода}}$ – гранично допустима концентрація і-тої ШР розчину в воді рибогосподарської водойми, г/л;

g – швидкість виносу технологічного розчину деталями з технологічної ванни, л/год;

Ω – витрати води на промивні операції по цеху, л/год;

A – ступінь очищення стічних вод;

$ГДК_{грунт}$ – гранично допустима концентрація i -тої ШР розчину в ґрунті, г/кг;

V – об'єм відпрацьованих технологічних розчинів, л;

T – строк служби технологічних розчинів, год;

M – швидкість утворення відходів на очисних спорудах, кг/год;

H – ступінь утилізації, яка залежить від концентрації ШР в відходах, що направляються на утилізацію та які пройшли утилізацію;

β – доля ШР, що остається в відходах після гарантованого строку зберігання.

Небезпека з обрахуванням збитків від скидів промивних вод на міські очисні споруди без попередньої обробки від однієї з ліній технологічного циклу виготовлення заготовок складає за добу величину в межах 80-150 тис грн.

Нижче на рис. 1.3 представлено схему впливу відходів гальваніки та друкованих плат на навколишнє середовище.



Рис. 1.3 – Схема впливу відходів гальваніки та друкованих плат на навколишнє середовище

На підставі проведеного розгляду забруднення НПС слід зробити висновки, що утилізація шламів дозволяє скоротити викиди зважених речовин в атмосферне повітря, зменшити їхні приземні концентрації та уникнути забруднення ґрунтів, що сприяє зменшенню рівня екологічної небезпеки при складуванні шламів на підприємствах.

1.3. Екологічна небезпека та характеристика забруднень навколишнього природного середовища

Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що вони активно поглинаються фітопланктоном, а після цього попадають до людини харчовим ланцюгом.

У той же час промислові підприємства, як правило, є значними споживачами води з водних об'єктів. Утворені на підприємствах стічні води після очищення використовують у водооборотних циклах, якщо вдається, або у більшості випадків їх скидають в міську каналізаційну мережу і далі, після обробки, у водоймища. Вплив стічних вод промислових підприємств на погіршення екологічного становища в Україні посилюється. Це пов'язано з неефективним функціонуванням більшості очисних споруд, відсутністю сучасного обладнання і технологій для очищення виробничих стічних вод. Так, за останні 19 років (1990-2019 рр) об'єм споживання води в Україні зменшився з 35615 млн.м³/рік до 11296 млн.м³/рік, а кількість специфічних ЗР, що скидаються, підвищилась [83, 180-182].

Зокрема, кількість утворення відходів (не дивлячись на різке скорочення виробництва) виросла з 176400 тис.т.(1990 р) до 352333,9 тис.т (2018 р). При цьому потужність очисних споруд незначно зменшилась з 8131 млн.м³/рік (1990 р) до 7592 млн.м³/рік (2018 р). Окремі дані цього техногенного пресу представлено в табл.1.4 [83, 180-182].

На підставі проведеного розгляду забруднення навколишнього середовища можна зробити висновки, що утилізація розчинів, шламів дозволяє скоротити викиди зважених речовин в атмосферне повітря, зменшити їхні приземні концентрації та уникнути забруднення ґрунтів, що сприяє зниженню рівня екологічної небезпеки при складуванні шламів на підприємствах.

У світовій практиці накопичено значний досвід з питань запобігання несприятливого впливу відходів на навколишнє середовище. До таких заходів належать їх захоронення на полігонах, а також використання як вторинної сировини в народному господарстві. Поховання певних видів відходів на

полігонах є невідповідним через заняття орних і інших угідь, а також спорудження спеціальних полігонів [1, 6, 321-323, 325].

Таблиця 1.4 Техногенний прес на Україну

Параметри	Викиди забруднювальних речовин в атмосферу, тис.т				
	*2015р	*2016р	*2017р	*2018р	*2019р
		4521	4498,1	3974,1	3866,7
	Водопостачання та водовідведення в Україні, млн.м ³				
Забрано води	9699	9907	9224	11296	11111
Скиди води	5334	5612	4921	5210	5374
в т.ч. забруднених	875	698	997	952	737,2
	Утворення відходів, тис.т				
Всіх відходів	312267,6	295870	366054	352333,9	441516,5
в т.ч. відходи I-III класів небезпеки	587,3	621,0	605,3	627,4	553
Накопичення відходів	12505915	1239392	12442168	12972428,5	15398649,4
Примітка. *Інформація за 2015 та 2019 рр наведена без врахування тимчасово окупованих територій Автономної Республіки Крим і міста Севастополя та частини зони проведення антитерористичної операції					

Через зростаюче навантаження на очисні споруди та створення нових, Україна виділяє значні капітальні затрати на охорону навколишнього природного середовища (табл. 1.5) [135, 180-182].

Наведені факти вказують на те, що водні екосистеми України зазнають антропогенного навантаження, що постійного зростає, незважаючи на зниження обсягів промислового виробництва взагалі, так і з виготовлення ДП.

В Україні та й у світі за останні десятиріччя, незважаючи на зменшення водоспоживання на підприємствах за рахунок прийнятих рішень та здорожчання, вплив промислових стічних вод на погіршення екологічної ситуації у нашій державі продовжує посилюватись. Це пояснюється

подальшим збільшенням загальної кількості мінеральних та органічних речовин, зокрема іонів важких металів, що скидаються в НПС [305-310, 312].

Таблиця 1.5 Капітальні інвестиції на охорону НПС¹ (тис.грн)

Роки	Всього	У тому числі на		
		очищення зворотних вод	поводження з відходами	захист і реабілітацію грунту, вод
2014	7959853,9	1122149,3	783965,4	359925,6
2015	7675597,0	848881,2	737498,9	388259,2
2016	13390477,3	1160029,1	2208676,6	419988,9
2017	11025535,2	1276530,2	2470969,5	1284502,0
2018	10074279,3	1692640,7	1182045,8	1444291,6
2019	16255671,8	1753869,1	5754260,9	1721924,9

¹ Дані за 2014 – 2018 роки наведено без урахування тимчасово окупованої території Автономної Республіки Крим, м.Севастополя та частини тимчасово окупованих територій у Донецькій та Луганській областях

Свою долю в погіршення екологічного стану НПС вносять підприємства, які використовують процеси виготовлення друкованих плат для забезпечення роботи сучасної електронної техніки. До таких підприємств відносять виробництва: побутової техніки; військової техніки; радіо та телебачення; автомобільної техніки; техніки космічних апаратів та космодромної техніки [268, 312].

Характеризуючи стічні води виробництв ДП потрібно відмітити наступні факти впливу металів (присутніх в цих водах) на здоров'я людини [84].

Мідь широко використовують в виробництві ДП, є активним провідником. Головне джерело надходження міді у НПС в такому виробництві – стічні води операцій травлення міді для забезпечення рисунку та промивні води. Мідь є одним з незамінних елементів для організму людини. У деяких випадках дефіцит міді за симптомами подібний до хронічної інтоксикації. Мідь малотоксична для людини та не має кумулятивних властивостей. У всякому разі швидкість поглинання, утримання і виведення міді не призводять до підвищеного її вмісту в організмі. Але при хворобах, що викликають порушення цього механізму, тривала абсорбція міді може викликати хворобу –

цироз печінки. Є відомості в медичній літературі про вплив міді на метаболізм штучно вигодовуваних новонароджених. Зафіксовані гострі отруєння людей у разі вживання з питною водою міді у дозах 0,14 мг/кг і вище.

Кадмій в виробництві плат використовують для гальванічного покриття, а його сполуки – як барвники (сульфіди, сульфоселеніди кадмію), стабілізатори полівінілхлоридних пластмас (стеарати кадмію). Цей метал є ліофільним (взаємодіє з рідким середовищем) і халькофільним (утворює стійкі сульфідні сполуки) елементом. Він гідролізується за будь-яких значень рН. У питній воді рівень кадмію зазвичай нижчий за 1 мкг/л. В Україні встановлено ГДК кадмію 0,001 мг/л. Всесвітня організація охорони здоров'я для питних вод встановила норму 0,003 мг/л. Середньодобове надходження кадмію в організм людини становить 10–35 мкг.

Хром, як і кадмій, використовують в виробництві плат для покриття конструктивних елементів, надаючи їм гарний товарний вигляд. Хром належить до числа елементів, життєво необхідних живим організмам. Основні його функції – взаємодія з інсуліном у процесах вуглеводного обміну, участь у структурі й функції нуклеїнових кислот і, імовірно, щитовидної залози. Токсична дія металу залежить від валентності: шестивалентний катіон набагато токсичніший тривалентного. В організмі людини й тварин загальтоксикологічну, нефротоксичну й гепатотоксичну дію виконує Cr^{6+} . Токсичність хрому виражається в зміні імунологічної реакції організму, зниженні репаративних процесів у клітинах, поразці печінки, порушенні процесів біологічного окислювання.

Тому одним із завдань створення обладнання для виготовлення плат є створення таких умов, при яких різко зменшується кількість відходів або їх повна відсутність. Основною технічною проблемою, на нашу думку, є перехід від величезних технологічних пропозицій до реальних конструкцій агрегатів і машин для переробки ДП. Створення надійного і ефективного безвідходного промислового обладнання об'єктивно складніше завдання, ніж розробка, лабораторні дослідження і пропозиція технології переробки ТВВ [72, 184-188].

Особливістю виробництв виготовлення плат є неможливість (або мінімізація) скиду інгредієнтів забруднень (ІВМ) в навколишнє середовище (на міські очисні споруди, на полігони твердих та рідких відходів і т. п.), так як перетворення таких інгредієнтів в доквіллі призводить до підвищення небезпеки, а не так, як при розпаді, наприклад, органічних речовин.

Коефіцієнт екологічної небезпеки ($K_{ен}$) значно зростає за рахунок переходу ІВМ в оточуюче середовище з енергетично стабільного (Me) в активований стан з підвищенням енергетичного стану металу (Me^{n+}). Крім того, розсіювання металів в оточуючому середовищі, накопичення їх в осадах міських очисних споруд також створює практично невирішене завдання з точки зору локалізації та впливу на біологічні організми. Тому виникає актуальна проблема видалення та використання ІВМ безпосередньо в технологічному процесі виробництв, пов'язаних з використанням цих інгредієнтів. Системи мають бути маловідходні або замкнені. Тобто виникає концепція єдиної автоматичної лінії з вбудованими екологічними пристроями, які є частиною технологічного процесу виготовлення ДП з оптимізацією всіх параметрів [145-148, 205-211].

Напружена екологічна ситуація у багатьох районах і містах країни свідчить про те, що, незважаючи на посилення останнім часом уваги до цих питань і значні витрати на їх вирішення, вжиті заходи не досить ефективні і не зумовлюють змін у тенденції погіршення стану довкілля. Структура промислового виробництва, що склалася в Україні, пов'язана з розвитком енергетичної, гірничо-металургійної, вугледобувної, хімічної та машинобудівної промисловості і характеризується інтенсивним споживанням енергії, сировинних, водних і земельних ресурсів, а також збільшенням навантаження на довкілля [159, 286-290].

Викиди окремих ЗР та парникових газів у атмосферу у 2018 р представлені такими даними. В Україні в 2018 році було викинуто в атмосферу 3,866 млн тон ЗР, в тому числі 2,508 млн тон – зі стаціонарних джерел, 1,358 млн тон – з пересувних [182].

Обладнання виготовлення плат має в своєму складі ванни, в яких присутні легко випарні і високотоксичні компоненти, серед яких $HC1$, HF ,

ціаніди та інші. Ці речовини, негативно впливаючи на здоров'я людей заставляють нас приймати технічні рішення, які дозволяють зменшити концентрації шкідливих речовин до меж, визначених нормативними документами. Для зменшення шкідливих речовин в цехах на робочих місцях підприємства змушені виконувати місцеве відсмоктування в вигляді спеціальних відсмоктувачів, що дає можливість забезпечити наявність ШР до значень менших ГДК [173-174, 298].

Викиди в гідросферу. Проходячи активною частиною технологічного процесу травлення ДП, водний розчин насичується з'єднаннями міді, спроможними забруднювати значні обсяги води, веде до посиленої експлуатації очисних споруд підприємства, збільшенню стоків на міських очисних системах. Це допускає наявність значних фінансових витрат на забезпечення всього комплексу робіт із нейтралізацією відпрацьованих продуктів травлення та утилізацію відходів для зменшення впливу на довкілля. Одним із найважливіших елементів у зменшенні економічних витрат, зменшення витрат води на технологічні потреби процесу травлення друкованих плат є створення місцевих внутрівиробничих замкнутих циклів повторного використання водних ресурсів із виділенням і утилізацією міді [206-211, 250-254, 293, 298].

Сучасне виробництво з його динамічними змінами потребує автоматизованих технологій виробництва в тому числі і очищення гальваностоків для забезпечення автоматичного регулювання подання води, водних розчинів відповідно до технологічного процесу. Боротьба за чисту воду заставляє уряди країн ставити задачі у визначенні оцінки шкоди, які наносять підприємства НПС та ставити задачі з перероблення. Перероблення стічних вод несе три важливі функції [51, 91]:

- запобігання поширенню хвороб;
- зменшення вмісту забруднювачів, які скидають в водойми;
- повернення речовин в сільське господарство і другі виробництва.

Разом з тим стічні води підприємств належним чином не досліджено, не розроблені надійні конструкції, котрі могли б забезпечити автоматизовану

технологію повторного використання стічних вод конкретного виробництва. Останні роботи показують, що спеціалісти та науковці Білорусії (Мінського технологічного інституту) та провідні організації Росії, Німеччини, США все більше значення надають використанню для відновлення стічних вод електрохімічних способів замість реагентних [73-76, 84, 94-97, 106-110, 153-154].

Воду в сучасних лініях травлення плат використовують для виготовлення розчинів травлення та на промивання підложок після виконання основної технологічної операції, а також в гальванічних лініях покриття деталей. Основними схемами вітчизняних ліній травлення та гальванічних ліній є промивання водою підложок, деталей, що виконується по одноступеневій схемі. Так, лінія травлення продуктивністю 14 м²/год використовує до 70 м³/год чистої води, яку застосовують для приготування розчину, післяопераційної промивки, а комплекс обладнання обробки плат, що включає в себе і вказану лінію, може досягати витрат води до 200 м³/год [173-174, 195-196, 207-211].

Приведені дані вказують на те, що основним металом, який забруднює НПС є мідь, яку стравлюють в процесі травлення. Отже, розроблення автоматизованих ліній та ефективної технології, яка б дозволяла припинити скиди відпрацьованих розчинів та повернути використаний водний розчин на робочі операції, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу є однією з основних задач сучасного виробництва.

Викиди в літосферу. Комп'ютерна техніка є активним споживачем ДП. Забруднення літосфери комп'ютерним ломом пов'язано з використанням комп'ютерів. В даний час в США експлуатується близько 70 млн. комп'ютерів, у Німеччині – 11 млн., у Росії – 7,5. Забруднення літосфери комп'ютерним ломом пов'язано з тим, що комп'ютерна техніка швидко старіє. Виробництво ПК оновлюється 1 раз на 7 років. За міжнародними мірками комп'ютерну техніку необхідно замінювати 1 раз на 3 роки. З 1 т комп'ютерного брухту видалається: чорних металів – 480 кг, міді – 200 кг, алюмінію – 32 кг, срібла – 3 кг, золота – 1 кг, паладію - 0,3 кг, а також присутній галій, гадолій, олово [9, 12, 39].

Щорічно переробляється 50 тис ПК. Технологічна схема переробки ДП передбачає сортування друкованих плат за основними металами; дроблення і подрібнення; випалювання отриманої маси в печі для видалення горючих складових; подрібнення, гранулювання, сепарація, розплавлення маси; рафінування (очищення); подрібнення окремих металів. Відходи утворюються як при виконанні технологічного процесу обробки ДП, так і після закінчення строку експлуатації техніки, приладів, обчислювальної техніки, обладнання. Всі види відходів, які утворюються, поділяють на групи твердих, рідких відходів [9, 12, 39]. До твердих відходів можна віднести чорні, кольорові, дорогоцінні метали та неметали, серед яких папір, гума, дерево, пластмаси, кераміка, скло, ткани.

Рідкі відходи. Осади стічних вод. Негативна дія на природу – пряме засмічення території (зміна фізико-хімічного складу ґрунтів, утворення хімічних та біологічних вогнищ небезпек в зв'язку з тим, що не всі відходи захоронюють в належному місці, порушення зеленого покриву, порушення ландшафту [285-286].

1.4. Аналіз джерел формування екологічної небезпеки технологічними процесами

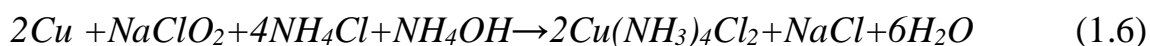
Для захисту провідників і металізованих отворів від дії водного травильного розчину застосовують металеві резисти із різних сплавів олова (*Sn-Ni*, *Sn-Co*, *Sn-Bi* і, зазвичай, *Sn-Pb*). Використання цих резистів дозволяє автоматизувати процес пайки всіх радіодеталей, яка виконується зануренням в розплавлений припой (ПОС-60) або на “хвилі” рідкого припою із застосуванням малоактивних (некорозійних) флюсів [84-87, 173-174].

У технічній і патентній літературі пропонують використовувати для травлення ДП з металевими резистами як кислі водні розчини на основі H_2O_2 , CrO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$ з різними добавками, так і лужні аміачні травники на основі $NaClO_2$ і солей міді (II). При розробленні рецептур розчинів основну увагу звертали на високі швидкості хімічної обробки, застосування дешевших і

доступних хімікатів, найбільш повне використання окиснювача, збільшення ємності розчину щодо стравленої міді [84-87, 92-94].

Необхідність розроблення і застосування водних слаболужних травильних розчинів виникла у зв'язку з наявністю суттєвих недоліків у кислих сульфатних травників при виготовленні ДП з резистами із сплавів олова. До переваг лужних розчинів відносяться їх інертність до металевих резистів, висока швидкість і точність травлення, велика ємність щодо міді.

Як окиснювачі в цих системах застосовують хлорит натрію, хлорну мідь або обидві ці сполуки спільно. Склади лужних розчинів на основі $NaClO_2$ різноманітні, однак у всіх рецептурах визначена лужність середовища (рН 9-10,5 досягається введенням гідроксиду амонію. Для збільшення ефективної ємності розчини містять різні солі амонію, які виконують при цьому й інші функції. Так, введення NH_4Cl і NH_4NO_3 в склад хлоридних розчинів сприяє підвищенню швидкості хімічної обробки міді, при цьому коефіцієнт використання $NaClO_2$ збільшується з 0,86 до 0,98 в порівнянні з розчинами без цих солей. Бікарбонат і карбонат амонію вводять з метою створення визначеної буферної ємності для дотримання рН розчину в заданих межах [84-87]. Розчинення міді в хлоридних розчинах описується рівняннями [84-87, 92-94]:



Аміачний комплекс міді (II), який утворюється за реакцією (1.6), також здатний окиснювати металеву мідь до одновалентного стану. В присутності кисню іони міді (I) знову окиснюються до міді (II) за реакцією (1.8), тому рекомендують проводити аерацію розчину в процесі його роботи. Подібне самовідновлення розчину можливе лише при значному надлишку аміаку і його солей. В протилежному випадку спостерігається погіршення характеристик травителя, в результаті чого його повна ємність щодо міді не перевищує 40 г/л [84-87, 92-94, 173-174].

Швидкість хімічної обробки міді в водних розчинах рекомендованого складу зростає пропорційно концентрації окиснювача $NaClO_2$; при стравлюванні 20 г/л металеві міді, коли вміст хлорита в розчині зменшується, реакція в загальному процесі травлення складає ~ 28%, а при 40 г/л міді вже ~ 88%. За даними Лендла, Уразаєва, швидкість травлення з ростом концентрації зстравлюваної міді зменшується за експоненціальним законом, знижуючись до нуля в насиченому щодо міді розчині. Тому окиснення міді хлоритом натрія раціонально використовувати лише як першу ступінь травлення [185, 298].

Водні хлоридні розчини, володіючи високими травильними характеристиками, мають, однак, окремі недоліки, найбільш значним з яких є нестійкість $NaClO_2$ і схильність його в сухому стані до самовільного розкладу з вибухом [173].

Водні аміачні розчини з високим вихідним вмістом міді (II) на сьогодні почали застосовувати в виробництві ДП. Розчинення в них міді здійснюється за реакцією (1.7), а окиснення аміачного комплексу міді (I) киснем (реакція (1.8)) забезпечується завдяки застосуванню пристроїв травлення струйного типу, в яких спостерігається достатній контакт розчину з киснем повітря.

Склади водних мідно-лужних травильних розчинів багато в чому подібні хлоридним системам з тією лише різницею, що в якості окиснювача використовуються солі міді (II) [84-87, 97].

Порівняльна характеристика різних травильних систем, які застосовуються при виробництві ДП з металевим резистом, і режими процесу травлення, приведені Медведєвим, Богеншутцем та ін. [84-87, 173], представлені в табл. 1.6.

За травильними характеристиками водні мідно-лужні розчини найперспективніші для ДП з металевим резистом. Застосування пристроїв травлення струйного типу дозволяє експлуатувати цей водний розчин тривалий час (при надлишку аміаку і його солей) без зниження їх продуктивності, що дуже важливо в умовах масового виробництва ДП. При проведенні коригування (“хімічної регенерації”) завжди утворюється досить значний

надлишок водного травильного розчину, утилізація якого представляє значні труднощі, що призводить до забруднення довкілля.

Таблиця 1.6 – Порівняльні характеристики деяких водних розчинів

Вид окиснювача	Середовище	t, °C	Швидкість травлення, мкм/хв	Ємність розчину	Відновлення окиснювача
CrO ₃	Кисле	30-40	10-30	30-40	Електролітичне
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Кисле	40-45	8-30	25-40	Немає
H ₂ O ₂	Кисле	50	6	80	Немає
NaClO ₂	а-лужне	20-45	5-20	60-90	Немає
CuCl ₂	а-лужне	45-50	20-30	150-180	Самовіднолення

Перехід на маловідходну технологію на базі замкнутого циклу “травлення – відновлення” усуває утворення надлишку водного травильного розчину тільки в випадку, коли відновлення проводиться електрохімічним методом. Ефективність цієї технології в основному визначається і економністю самого процесу відновлення водного розчину: проведення його в інтенсивних режимах з високим виходом за струмом для корисних процесів і з відносно невисокими енергетичними витратами та з меншою екологічною небезпекою [84-87, 92-94].

Із водних розчинів, наведених в табл. 1.6, тільки два – на основі хромового ангідриду і хлорної міді – можуть піддаватися відновленню. Розчини на основі NaClO₂, H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ не відновлюються електрохімічно через високий окислювально-відновлювальний потенціал для даних травильних систем, а тому можуть мати високу екологічну небезпеку [84-87, 92-94, 153-154].

На відновлення повинен направлятися маловиснажений розчин, який ще володіє значними травильними характеристиками. Це дозволяє мати достатньо високу продуктивність досить дорогих травильних пристроїв.

Отже, водні аміачні розчини на основі сполук двовалентної міді як з точки зору їхніх високих травильних характеристик, так і можливості електрохімічного відновлення і, відповідно, економії води, становлять

найбільш практичну цікавість при виготовленні ДП з металевим резистом так і в плані екологічної безпеки [84-87, 92-94, 173].

У даний час локальні замкнуті системи водного господарства гальванічних виробництв та цехів травлення друкованих плат проектується на базі технологічних схем очищення води із застосуванням реагентних методів, як найдешевших і апробованих на практиці. Застосування цих методів дозволяє видаляти гідроксиди металів та інші домішки, що мають різний ступінь дисперсності. Однак використовувані для очищення реагенти призводять до «вторинного» забруднення води аніонними (катіонними) залишками [84].

На основі літературних джерел, а також базуючись на власних дослідженнях, можна дійти висновку, що безперервне відновлення водного робочого розчину, паралельно з процесом травлення дозволяє забезпечити постійність процесу при одній швидкості травлення і, як наслідок, високу якість ДП.

Проведені дослідження дозволили визначитися з параметрами установок відновлення води та створити обладнання для повторного використання води в технологічному процесі та дозволили визначити наступні положення [190-195]:

1. Швидкість травлення росте пропорційно температурі і при збільшенні її від 45°C до 65°C виростає майже в два рази. У зв'язку з практичною стійкістю конструктивних матеріалів устаткування для травлення та відновлення розчину температура травника повинна бути не вище 55°C.

2. Швидкість травлення різко росте зі збільшенням вмісту міді в розчині до 100 г/л, але при вмісті міді 105...110 г/л, з розчину випадає нерозчинна тверда фаза з'єднань міді, що порушує нормальну роботу систем та створює екологічні проблеми.

3. З введенням у травильний розчин 4-5 г/л бромистого амонію, швидкість травлення підвищується майже в два рази. Подальше збільшення його концентрації практично не робить впливу на швидкість травлення, але може призвести до виділення бромиду при електрохімічному відновленні травильного розчину.

4. На підставі проведених експериментів встановлено оптимальний склад розчину, що впливає з погляду на швидкість травлення.

Відновлення відпрацьованих водних травильних розчинів на основі $FeCl_3$ і $CuCl_2$ здійснюється як хімічним, так і електрохімічним методами. Один із способів хімічного відновлення залізохлоридних розчинів заснований на окисненні продуктів травлення – іонів заліза (II) газоподібним хлором з подальшим частковим добуванням витравленої міді низькотемпературною кристалізацією її солей. За цією схемою працюють установки фірми "ДЕА" (США) [92, 173, 193, 268, 298, 308].

Для травлення ДП використовують розчин хлорного заліза з домішками хлористого амонію, який збільшує швидкість травлення і сприяє кристалізації подвійної солі міді $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ при відновленні, що проводиться шляхом зниження температури розчину. Згідно технологічної схеми процесу відновлення водного травильного розчину розчин з травильної машини поступає спочатку в хлоратор, де іони заліза (II) окиснюються до тривалентного стану газоподібним хлором, що подається через інжектори, а потім у кристалізатор, де при температурі $18-20^\circ C$ з нього випадає подвійна сіль вищезгаданого складу у вигляді крупних кристалів і фільтрується; розчин поступає знову в травильну машину.

Даний метод не дає рідких відходів; єдиним побічним продуктом є забруднена залізом сіль міді, яку можна використовувати як травник або надходить на електроліз для добування металевої міді. У 1998-2000 рр. фірма "ДЕА" випустила серію установок цього типу різної продуктивності.

Згідно з другим способом, виснажений травильний розчин хлорного заліза травильної машини надходить в установку, де відбувається цементация розчиненої міді на залізному скрапі згідно реакції:



Хлоридне залізо, що при цьому залишилося, також реагує з металом, утворюючи двовалентне залізо. Одержаний розчин частково видаляється з системи, решта частини розбавляється водою і поступає в хлоратор, де іони заліза (II) окиснюються до тривалентного стану.

Цей спосіб дозволяє видалити стравлену мідь у вигляді металевої губки і включає отримання невеликої кількості рідких відходів – розчину хлориду двовалентного заліза, який можна надалі хлорувати для отримання розчину FeCl_3 або відправляти на нейтралізацію.

З погляду хімічного відновлення водні травильні розчини на основі хлорної міді зручніші, оскільки при їх відновленні відновлюється початковий склад розчину. Хімічне відновлення їх може здійснюватися не тільки хлором, але й киснем і хлоратом натрію [92, 193, 268, 298].

За даними фірми “Chemcut” найекономічнішим окиснювальним агентом є газоподібний хлор. Витрати на відновлення травильних розчинів хлорної міді приведені на діаграмі (рис. 1.4). Найдосконалішим устаткуванням для хімічного відновлення розчинів хлорної міді є установки фірми “Chemcut”, що дозволяють проводити процес травлення в рециклі з відновленням.

Ці установки призначено для роботи як з газоподібними- Cl_2 , так і рідкими – H_2O_2 або NaClO_2 окиснювальними агентами. При використанні газоподібного хлору установка в змозі регенерувати до 34 кг/год травника, а при застосуванні H_2O_2 і HCl до 99 кг/год. Установки фірми “Chemcut” забезпечено системою автоматичного контролю за станом травильного розчину, яка забезпечує періодичну регенерацію травника в автоматичному режимі без участі обслуговувального персоналу [92, 193].

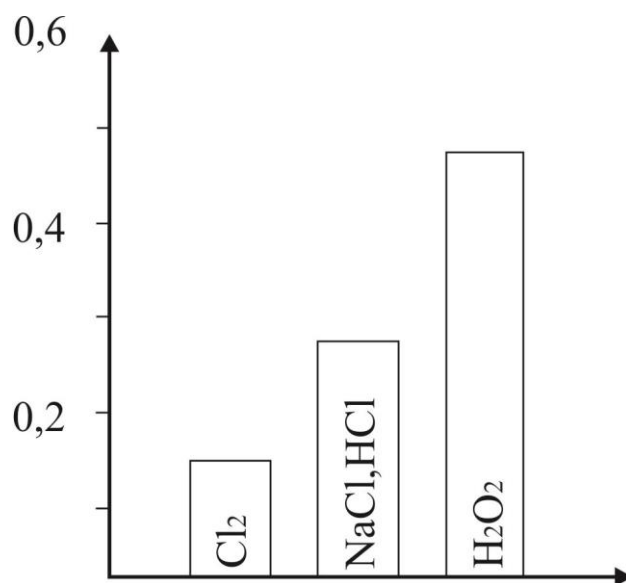


Рис. 1.4 – Порівняльна вартість хімічної регенерації різними окислювачами

Контроль за станом травника здійснюється за зміною окиснювально-відновного потенціалу платиного електроду. Досягши робочого електроду 500 мВ, включається автоматичне подання регенерувальних агентів, що забезпечують відновлення травильних характеристик розчину і злив надлишків травника в спеціальну ємність.

Для забезпечення необхідних умов експлуатації подача окиснювача в установку здійснюється під вакуумом. До недоліків даної схеми слід віднести необхідність періодичного зливу надлишків травника і його утилізації з утворенням шламів, і як наслідок, забруднення навколишнього середовища.

Технологічну схему установки фірми “Chemcut” наведено на рис. 1.5.

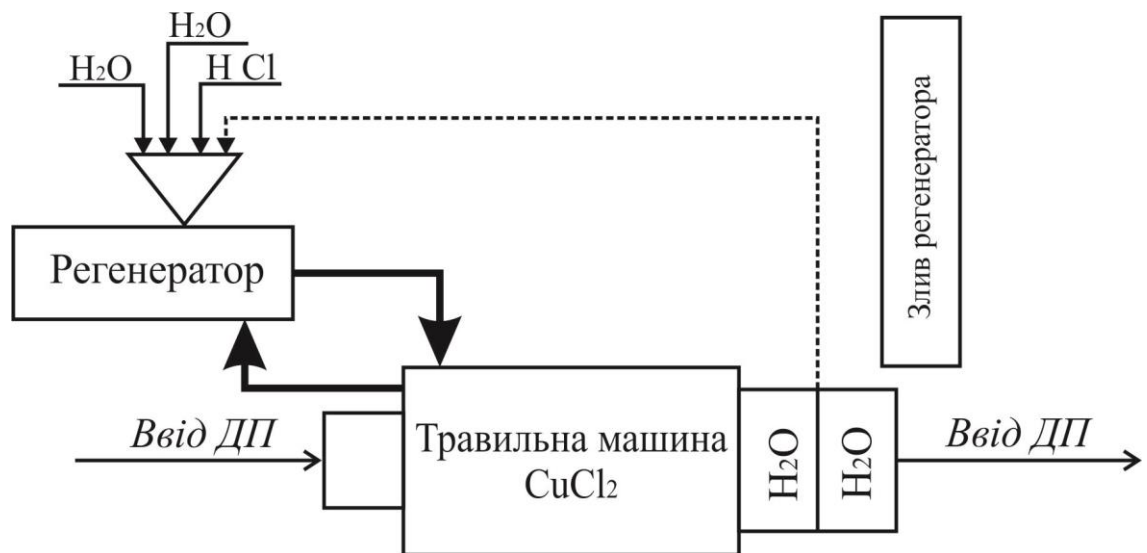
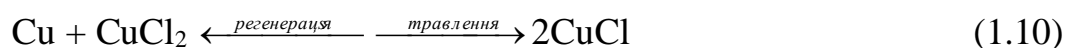


Рис. 1.5 – Схема установок «травлення-регенерація» фірми “Chemcut”

У роботах [87, 94] описано технологічну схему установок фірми “ДЕА”, яка дозволяє вирішити питання утилізації надлишків травника. У цій схемі виснажений травник поступає спочатку в хлоратор, де йде окиснення іонів міді (I) до двовалентного стану. Потім розчин розбавляється водою і сірчаною кислотою до досягнення необхідної концентрації CuCl_2 , після чого частина його надходить в реактор, де при додаванні луку відбувається випадання гідроксиду міді, який фільтрується. Надалі за допомогою термічної обробки $\text{Cu}(\text{OH})_2$ перетворюється на оксид міді і видаляється. Процес складний та дорогавартісний.

Пропонується також використовувати надлишки кислого розчину CuCl_2 для приготування мідноаміакатних травників. До недавнього часу надлишки розчинів CuCl_2 відправлялися фірмами виробниками ДП на інші підприємства, що займаються виготовленням інсектицидів. Проте бурхливе зростання виробництва друкованих плат, не дозволяє забезпечити утилізацію відпрацьованих розчинів хлорної міді цим традиційним методом. Тому увагу фахівців звернено на розроблення методів електрохімічної регенерації, що дозволяє повертати травник у початковий стан, добувати витравлену мідь у вигляді порошку або мідної фольги, проводити процес травлення з електрохімічним відновленням. Останнє забезпечує постійність складу розчину, отже, і швидкість травлення, що, в свою чергу, сприяє підвищенню якості виробів, інтенсифікує процес травлення та не веде до забруднення НПС [49, 73, 85-87].

Спосіб електрохімічного відновлення відпрацьованих водних травильних розчинів на основі CuCl_2 і FeCl_3 заснований на катодному виділенні з них надмірної міді і окисненні на аноді відповідно іонів міді (I) і заліза (II), що утворилися в процесі травлення. Сумарна реакція процесу регенерації зворотна реакції травлення міді в хлоридних розчинах, що і дозволяє призвести відпрацьований травник в початковий стан.



Не дивлячись на зовнішню простоту, електрохімічний метод до останнього часу не знаходив широкого розповсюдження з причини важкості дотримання низки вимог. Необхідними умовами створення ефективного технологічного процесу регенерації є: високі катодні і анодні виходи за струмом для корисних електродних перетворень, створюючи їх еквівалентність, отримання катодної міді в товарному вигляді, невисока витрата електроенергії, простота конструкції і компактність регенератора [85-87, 92].

До недоліків даних способів відновлення відносять їх невисоку продуктивність видаленої міді, що обумовлене використанням низької густини струму внаслідок небезпеки виділення на анодах газоподібного хлору, а також

низькою концентрацією іонів міді (II) у залізохлоридних розчинах при тому ступені виснаження розчинів, який є допустимим, виходячи з травильних характеристик [85-87, 92].

Основним техніко-економічним показником процесу електрохімічного відновлення залізохлоридних розчинів є катодний вихід за струмом міді, який, пропорційний іонному співвідношенню:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (1.12)$$

Тому електрохімічний метод відновлення травників на основі хлорного заліза економічно вигідний при глибокому виснаженні, коли в розчині накопичиться велика кількість витравленої міді, що супроводжується різким зниженням здатності розчину до травлення. Для підвищення ефективності процесу відновлення запропоновано відпрацьований розчин $FeCl_3$ підкисляти і екстрагувати з нього іони заліза (II) і міді (II) [85-87, 92, 281].

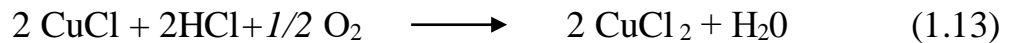
Далі екстракт поступає на електрохімічну регенерацію, в ході якої на аноді протікає реакція $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$, а на катоді йде виділення металевої міді. Регенерація екстрагента (етилового спирту, етилацетату, тощо.) здійснюється нагрівом, при цьому йде видалення надлишків кислоти [85-87, 92, 207].

До недоліків цього методу слід віднести складне апаратне оформлення установки, його високу вартість і періодичність дії.

Метод Шарпа і Гарна дозволяє проводити операцію травлення з електрохімічним відновленням водного розчину, здійснювати автоматичне управління процесами, а також вищі виходи за струмом для катодного процесу внаслідок полегшення його протікання (висока концентрація $CuCl_2$ в розчині). Проте, продуктивність даних установок не задовольняє вимоги масового промислового виробництва ДП через застосування густини струму, меншої або рівнішої граничним струмам окиснення іонів міді (I).

Підвищення струмового навантаження в такому електролізері призводить до початку нового електродного процесу на графітних анодах – окислення іонів до газоподібного хлору Cl_2 . Цей процес небажаний внаслідок високої токсичності хлору і зміни складу травильного розчину в ході відновлення.

У зв'язку з цим запропоновано метод, який включає хімічне окиснення іонів міді (I) киснем і подальше осадження металевої міді в електролізері з розділеними просторами. Травильний розчин з травильної машини надходить спочатку в окиснювальну камеру, куди подається повітря, потім в катодний відсік електролізера, де добувається мідь. В анодний простір електролізера заливається розчин H_2SO_4 , і в процесі відновлення на аноді відбувається виділення кисню, який збирається і прямує в окиснювальну камеру, а розчин повертається у ванну травлення. Сумарна реакція процесу відновлення:



Недоліками цього методу є необхідність коригування розчину за сірчаною кислотою, що витрачається під час відновлення [92, 207, 261].

Як відомо, найбільш технічно довершеним відновником даного типу є електролізер фірми "Western Electric Co", який працює за циклічною схемою.

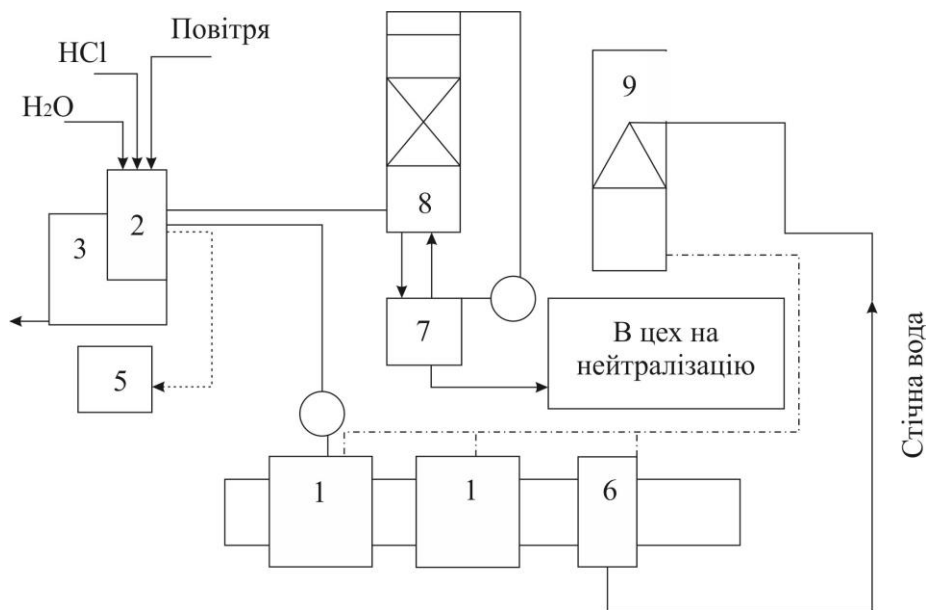


Рис. 1.6 – Схема установок електрохімічної регенерації з процесом травлення фірми "Western Electric Co":

1 – травильні модулі; 2 – регенератор; 3 – бак змивання міді з електроду; 4 – бак-відстійник міді; 5 – холодильник; 6 – модуль промивання; 7 – бак з NaOH ; 8 – скрубера поглинання хлора; 9 – скрубера поглинання HCl .

Регенератор містить гумований сталевий бак з 22 нерухомими анодами з графіту і 54 стрижньові мідні катоди, укріплені на гідравлічному механізмі

автоматичного переміщення. Половина катодів є робочими, а друга їх частина знаходиться в баку для видалення осадженої міді. Охолодження розчину проводиться за допомогою водяних фторопластових холодильників, що підтримують робочу температуру $+40^{\circ}\text{C}$.

Приведена схема дозволяє значно інтенсифікувати процес відновлення, проте вимагає спеціального устаткування для збору і поглинання газоподібного хлору і безперервного коригування сірчаною кислотою травильного розчину.

Установка складна конструктивно, має великі габарити, що ставить під сумнів економічну доцільність її промислового використання, в літературі відомостей про експлуатацію подібних установок не наводиться [72, 268, 273-280].

Регенератори фірми “Finishing Services Ltd” призначено для електрохімічного відновлення травильних розчинів хлорної міді. Електролітична система відновлення замкнутого контура фірми FSL, розроблена сумісно з дослідницьким Центром Електроенергії в Англії, працює за двоконтурною схемою і має безперервну циркуляцію травника з травильного пристрою через анодну камеру розділеного електрохімічного осередку і назад в травильний пристрій. При входженні в електролітичний осередок іони міді (I) окиснюються на графітних анодах і одночасно частина іонів міді проходить через іоноселективну мембрану в катодний простір електролізерів. Католіт теж безперервно циркулює між електролізером і накопичувальною місткістю. Мідь осідає на графітних катодах при густині струму $8 \text{ A}/\text{dm}^2$ у вигляді губки і у міру накопичення обсіпається на дно катодної камери і періодично видаляється з електролізера, що не дозволяє цей процес автоматизувати [73, 283, 298, 308].

Для реалізації замкнутого технологічного процесу виготовлення друкованої плати негативним методом потрібне перш за все розроблення нового травильного розчину, склад якого забезпечує високі виходи за струмом підчас відновлення без істотного зниження травильної здатності розчину.

Такий розчин в той же час не повинен мати недоліків залізохлоридних (низький вміст CuCl_2) і міднохлоридних (швидке окислення продуктів травлення киснем повітря) розчинів, що утруднюють проведення їх електрохімічного

відновлення і, як результат, зменшення впливу на водне середовище.

Під час роботи та досліджень на існуючих підприємствах виявлялись факти скидів на міські очисні споруди не підготовлених відпрацьованих розчинів, що погіршувало екологічну обстановку.

Так на одному з підприємств Російської Федерації в м. Новосибірську виявлено, що підчас перероблення відпрацьованих травильних розчинів та електролітів (ВТРтаЕ) видаленню зі стоків підлягає близько 173 кг металів у рік; серед яких у тому числі мідь, олово (табл.1.7).

Таблиця 1.7 – Кількість металів для видалення зі стоків, кг/рік

Метал	мідь	Залізо	Олово	Нікель	Свинець	Цинк
Видалено	129,5	17,8	11,3	8,2	3,1	2,7

Отже, жоден з описаних методів електрохімічного відновлення залізо- і міднохлоридних розчинів не задовольняє сукупності вимог, що ставляться до них і не дає можливості для створення екологічно безпечного виробництва [73, 104, 207].

За даними Міністерства екології й природних ресурсів кількість накопичених твердих промислових відходів (ТПВ) в Україні становить приблизно 25 млрд тон, а займана ними площа більше 170 тис га. Особливо складна ситуація з відходами складається в Донецькому регіоні, найбільше техногенно-навантаженим не тільки в Україні, але й у Європі. Тільки в Донецькій області є близько 1000 об'єктів нагромадження відходів у вигляді териконів, відвалів, шламонакопичувачів і смітників (полігонів, сховищ). Вони займають до 30 тис. га (більше 1% території), де сконцентровано майже 4 млрд. тонн речовин [115-116, 136, 180-182].

Значний внесок у нагромадження відходів вносить промисловість України, серед яких і підприємства, що випускають продукцію, пов'язану з виробництвом друкованих плат – щорічно направляє у відвали приблизно 140 млн. тонн відходів. Присутність органічних складових у відходах, поява продуктів їхніх змін (окиснювання, гниття, спалювання та ін.), синтез токсинів, наявність у край шкідливої мікрофауни, гризунів, комах завдають величезної шкоди НПС [145-148, 290, 312].

Вирішення позначеної проблеми відходів повинно здійснюватися на підставі закону України “Про відходи”, а також згідно “Державної програми поводження з небезпечними відходами на 2013-2020 рр” і включати питання оптимального утворення, утилізації й перероблення відходів, а також керування ними.

Застосовувані в цей час на практиці способи рішення проблеми ТПВ поділяють на дві основні групи:

- пасивні (компактування, капсулювання, поховання, складування);
- активні (засновані на термічних і інших впливах на відходи, що призводять до структурно-хімічних перетворень останніх).

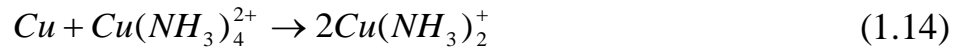
Як вказувалось вище твердими відходами процесів виготовлення плат є метали: чорні; кольорові; дорогоцінні; неметали: папір; гума; дерево; пластмаси; кераміка; шлам; скло; ткани. Робота з перерахованими відходами (за виключенням шламів) міськими службами в принципі налагоджена і тому потребує тільки організаційної та роз’яснювальної роботи на підприємствах та постійної реалізації взятих зобов’язань. Складніше вирішення питань знешкодження шламів, які накопичились на сучасних підприємствах і можуть призвести до реальних проблем при затягуванні з вирішенням цього питання [136, 151, 183, 193, 312].

Основною перевагою водних мідно-лужних розчинів, в порівнянні з іншими травильними системами, є постійна і висока швидкість витравлювання “схемного” металу при значному підвищенні в них вмісту зтравленої міді, а також можливість використання в таких травильних розчинах металевих резистів, фарб і фоторезистів, які не руйнуються в лугах. Лужність розчинів здійснює вплив на швидкість травлення та його якість, на поверхневі властивості металевого резисту, а також на концентрацію вільного аміаку в розчині, який в процесі травлення може випаровуватися. Однак, в літературі дані з оптимального значення рН травильних розчинів суперечливі. Рекомендують підтримувати рН розчину на різних рівнях: 7,5...8,0 [268, 293, 298, 308, 322-323].

Основним недоліком практично всіх рекомендованих водних мідно-лужних травильних розчинів є наявність в їхньому складі великої кількості вільного аміаку,

що призводить до його значного випаровування в пристроях травлення за підвищених температур проведення процесу. Це потребує постійного коригування розчину аміаком під час роботи при зниженні його рН [322-323].

Сумарна реакція, що протікає при травленні міді в водних мідно-лужних розчинах, описується в загальному вигляді рівнянням:



У присутності кисню комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ легко окислюється та відбувається регенерація окислювача за реакцією:



Цим і пояснюється одна з особливостей травлення міді в даних системах, коли з експлуатацією водного розчину концентрація окиснювача в машинах струйного типу навіть зростає при наявності надлишку вільного аміаку в розчині. Швидкість травлення міді в цьому випадку може навіть збільшитися, зрозуміло, до відомої межі, яка визначається сумарною концентрацією усіх компонентів розчину і величиною зміни його рН. Для прискорення протікання реакції (1.15) рекомендують використовувати примусову аерацію лужних травників або використовувати для травлення пристрої струйного типу, в яких забезпечується більший контакт розчину, що розбризкується, з повітрям [153-154].

Великий вплив на кінетику травлення здійснює режим ведення процесу. Швидкість розчинення міді в водних мідно-лужних розчинах зростає з підвищенням їх температури. При цьому, однак, різко збільшуються втрати аміаку за рахунок випаровування. Більшість аміачних травників працюють в широкому діапазоні температур від 40 до 55⁰С. Процес травлення швидко прискорюється під час перемішування розчину, тому рекомендується розбризкувати розчин на поверхню друкованої плати [84-87, 92, 96].

Методи очищення газоподібних викидів, які можна застосувати на практиці представлені цілим рядом:

Абсорбційний – заснований на властивостях розчинності газоподібної суміші в рідині – воді, аміачній воді, розчинах лугів. Речовина переходить із

газу в рідину і при цьому вловлюється: оксиди вуглецю, азоту, діоксид сірки, сірководень, пари різноманітних кислот, фенол, формальдегіди.

Адсорбційний – заснований на вилученні домішок твердими поглиначами – активованим вугіллям, синтетичними і природними цеолітами. З їхньою допомогою вловлюються розчинники, діоксид сірки. Правда, адсорбційний матеріал має межу насичення, після чого він самий стає джерелом забруднення і потребує регулярної заміни.

Каталітичний – заснований на хімічній взаємодії домішок на твердих каталізаторах, що містять платину, паладій, родій, нікель, хром, мідь, цинк, ванадій або інші елементи. Існує багато практичних засобів очищення газоподібних викидів. Один із них – апарат мокрого очищення, що працює за принципом осадження часток пилу на поверхню крапель рідини, або плівки рідини. Осадження часток пилу на рідину відбувається під дією сил інерції і броуновського руху.

Тумановловлювачі використовують для очищення повітря від туманів кислот, лугів, масел і інших рідин. При цьому застосовують волокнисті фільтри, принцип дії яких заснований на осадженні крапель на поверхню з подальшим стіканням рідини під дією сили ваги.

Повітряні фільтри класифікуються за продуктивністю. В різних країнах класифікація фільтрів має відмінності та особливості.

Показники ефективності, можуть бути використані для оцінки нижніх меж ефективності під час очищення атмосферного повітря, запиленість якого знаходиться на максимальному рівні, встановленому нормами, або перевищує його не більше, ніж у два рази. Під ефективним вловлюванням розуміють вловлювання з ефективністю, близькою до 100% [72, 127, 133, 268].

1.5. Висновки до розділу 1 та обґрунтування напряму досліджень

1. Розділ присвячено огляду, аналізу патентної та науково-технічної вітчизняної, закордонної літератури, подано загальну характеристику водних

розчинів та електролітів, які використовують у виробництві друкованих плат, виконано аналіз схем, що працюють в різних умовах експлуатації та їх вплив на навколишнє природне середовище.

2. Аналіз стану екологічної безпеки виробництва плат та гальваніки щодо використання технічних рішень в частині зменшення впливу на навколишнє середовище показав недостатню вивченість сучасних проблем. Так, незважаючи на те, що значну екологічну небезпеку становлять відходи гальванічного виробництва (в т.ч. шлами), але дослідження для створення бази утилізації та отримання продукції в цій царині розвинуто недостатньо. Крім того не розвиваються дослідження щодо забруднення поверхневих та підземних вод, ґрунтів, що веде до погіршення екологічної ситуації в районах розташування промислових підприємств.

3. Обґрунтовано необхідність створення автоматичної лінії, яка дає можливість різко знизити затрати на виготовлення плат та очищення води, охарактеризовано загальний стан проблеми раціонального використання води в промисловості, боротьбі за очищення газоподібних, стічних вод та твердих відходів, що стабілізує та поліпшує стан довкілля. Проведено вибір напрямків підвищення екобезпеки довкілля.

4. Для виконання поставленої проблеми з підвищення екологічної безпеки необхідно провести певні дослідження, які можна звести до таких завдань:

- проаналізувати статистику накопичення відходів гальванічного виробництва, а також сучасний стан науково-технічного забезпечення технологій та виявити шляхи зменшення шкідливого екологічного впливу їх наслідків на довкілля і життєдіяльність людей;

- дослідити ризики та небезпечні чинники з виявлення впливу відходів гальванічного виробництва на стан ґрунтів в місцях їх збереження;

- створити новий, екологічно безпечний технологічний процес та устаткування для гальванічного виробництва, що забезпечує раціональне використання природних ресурсів, дає змогу додержати нормативи шкідливих впливів на довкілля;

- виконати дослідження для визначення складу компонентів травильного розчину лінії травлення плат, який дозволяє забезпечити збалансовані показники швидкості травлення та одночасного відновлення відпрацьованого розчину без скидів у навколишнє середовище;
- виконати експериментальні дослідження з виявлення впливу відходів гальванічного виробництва на стан ґрунтів в місцях їх збереження;
- розробити математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів;
- розробити наукові засади безпечної технології перероблення шкідливих речовин стічних вод від травлення друкованих плат, що дають змогу додержати нормативи шкідливих впливів на довкілля та підвищення екологічної безпеки;
- створити математичну модель процесу фільтрування стічних вод;
- розробити наукові рекомендації та визначити кількісні показники впливу шламів від процесів виготовлення плат та гальваніки на навколишнє середовище та впровадити засоби підвищення рівня екологічної безпеки у виробництво за рахунок зменшення їх кількості.

РОЗДІЛ 2.

АНАЛІЗ РИЗИКІВ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ДІЇ АНТРОПОГЕННИХ ЧИННИКІВ

Дослідження та аналіз екологічної небезпеки базується на дослідженні окремих чинників, представлених у дисертаційній роботі.

Першим етапом є аналіз стану екологічної небезпеки обладнання та технологічних процесів.

На основі знань, накопичених вітчизняними, закордонними дослідниками та на основі власних досліджень розробляється система організаційно-технічних заходів, технологічних рішень, які дозволять знизити рівень екологічної небезпеки [6-7, 15, 17, 44-45, 59, 70, 80-81].

2.1. Оцінювання ризику екологічної небезпеки на підприємстві виробництва плат та гальваніки

Питання оцінювання та управління ризиком у різних галузях виробництва України та передових держав набули актуальності та значущості сьогодні через широке використання хімічних елементів, недосконалість процесів знешкодження, утилізації відходів. Вони достатньо широко висвітлені у працях закордонних та вітчизняних науковців, у нормативних документах [7, 167, 296].

Застосування терміну “ризик” призвело до неможливості розробити уніфікований підхід до його оцінювання. Існує багато видів ризиків, серед яких є екологічний ризик. Державний стандарт України (ДСТУ 2156-93. Безпечність промислових підприємств) визначає ризик промислового підприємства як “імовірність реалізації потенційної небезпеки, що ініціюється промисловим підприємством, та (або) негативних наслідків цієї реалізації”.

Аналіз літературних джерел свідчить, що уніфікована методика визначення екологічного ризику навіть в сучасних розвинених державах відсутня. Методики

комплексного оцінювання екологічного ризику та визначення небезпеки речовин потребують складного інформаційного пошуку кожного з компонентів показників небезпеки (токсикологічних, санітарно-гігієнічних, фізико-хімічних) [42, 60, 162, 187, 287].

На етапі теоретичних розробок та лабораторних випробувань нових технологій неможливо дати кількісне оцінювання ризику за відомими методиками, оскільки неможливо проаналізувати невизначеності (стан здоров'я, вік, стать, кількість людей та інших біологічних об'єктів, на які буде впливати негативний чинник, частоту та тривалість контакту, концентрації забруднювачів у складових довкілля і т.д.), які визначають імовірність виникнення збитку та його розміри, але можна якісно оцінити ризик методом експертного оцінювання. Вдосконалення відомих методик визначення ризику та розроблення нових дасть змогу підвищити якість управління у сфері захисту довкілля, забезпечити коректне співставлення даних про екологічну небезпеку виробництв та технологічних процесів.

Оцінювання рівня ризиків забруднення НПС виконано для державного підприємства (ДП) "Новатор" на основі використання методу експертного оцінювання, який передбачає опитування 5 експертів – працівників підприємства та обчислення відповідних β -коефіцієнтів. З цією метою розроблено анкету, яка містить питання, що характеризують підприємство в цілому (його продукцію, витрати, технологію, фінансовий стан) [162-163]. Результати опитування експертів, сума оцінок, коефіцієнти значущості та сума оцінок із врахуванням даних коефіцієнтів подано у табл. 2.1–2.11.

Важливою частиною наукового соціально-екологічного обґрунтування режимів експлуатації обладнання виготовлення плат та гальваніки на підприємстві є оцінювання впливу на навколишнє середовище (ОВНС). ОВНС стає процедурою, що супроводжує виробничі проекти у відповідності з нормами цивілізованих країн та згідно з вимогами міжнародних організацій. Обрані критерії оцінювання дають змогу виявити чинники і наслідки прояву ризиків для кожного напрямку виробничої діяльності. Вагомість критерію враховується за рахунок коефіцієнтів значущості, визначених експертним шляхом.

Таблиця 2.1 – Експертне оцінювання виробничого ризику

Критерій	Оцінки експертів					Сума оцінок	Значимість критерію	Сума оцінок з врахуванням значимості
	1	2	3	4	5			
Виробнича політика	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	3,75	0,20	0,75
Собівартість	1,50	1,00	1,50	2,00	1,50	7,50	0,30	2,25
Технологічний рівень	1,50	1,50	2,00	1,00	1,50	7,50	0,10	0,75
Знос обладнання	0,75	0,75	0,75	1,00	0,50	3,75	0,15	0,56
Система мотивації праці	2,00	1,50	1,00	2,00	1,50	8,00	0,10	0,80
Кваліфікація виробничого персоналу	0,75	0,75	0,75	1,00	0,50	3,75	0,15	0,56
Разом							1,00	5,68

Таблиця 2.2 – Експертне оцінювання технологічного ризику

Критерій	Оцінки експертів					Сума оцінок	Значимість критерію	Сума оцінок з врахуванням значимості
	1	2	3	4	5			
Сучасність матеріалів	0,75	0,75	0,50	1,00	0,75	3,75	0,20	0,75
Ступінь технології	0,50	0,75	1,00	0,75	0,75	3,75	0,25	0,94
Організація збуту	0,75	0,75	1,00	0,50	0,75	3,75	0,10	0,38

Продовження табл. 2.2								
Упаковка	0,75	0,75	0,75	1,00	0,50	3,75	0,15	0,56
Реклама збуту	1,50	1,00	1,00	1,00	0,75	5,25	0,10	0,53
Аналіз стану у конкурентів	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	7,50	0,20	1,50
Разом							1,00	4,65

Таблиця 2.3 – Експертне оцінювання ризику екологічної діяльності

Критерій	Оцінки експертів					Сума оцінок	Значимість критерію	Сума оцінок з врахуванням значимості
	1	2	3	4	5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Екологічна культура	1,00	0,75	0,75	1,00	0,75	4,25	0,20	0,85
Стан охорони праці	0,50	0,75	1,00	0,75	0,75	3,75	0,10	0,38
Реалізація відходів	1,50	1,50	2,00	1,50	1,00	7,50	0,20	1,50
Виробнича дисципліна	0,50	1,00	0,75	1,00	0,50	3,75	0,10	0,38
Оренда приміщень	0,75	0,50	1,00	0,75	0,75	3,75	0,20	0,75
Екологічне навчання	1,50	0,75	1,50	0,75	1,00	5,50	0,20	1,10
Разом							1,00	4,95

Результати п'яти складових внутрішнього ризику ДП “Новатор”, одержані в табл. 2.1-2.3 заносять у табл. 2.4, при цьому повторно визначають

коефіцієнти значущості, знаходять суму оцінок із врахуванням вагомості складових внутрішнього ризику підприємства.

Одержавши суми оцінок експертів із врахуванням значущості, ми можемо розрахувати значення β -коефіцієнтів за формулою:

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n k_{ij} p_i}{n}, \quad (2.1)$$

де, k_{ij} – оцінка j -м експертом i -го критерію; n – кількість експертів;

p_i – значимість i -го критерію ($\sum_{i=1}^m p_i = 1$); m – кількість критеріїв.

Таблиця 2.4 – Оцінювання складових внутрішнього ризику

№	Критерій	Оцінки експертів					Сума оцінок	Значимість критерію	Сума оцінок з врахуванням значимості
		1	2	3	4	5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загальна характеристика									
1	Імідж підприємства на ринку	0,75	1,00	0,50	0,50	1,00	3,75	0,20	0,75
2	Кваліфікація адмінперсоналу	0,50	0,50	1,00	0,75	1,00	3,75	0,20	0,75
3	Місце розташування підприємства	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	2,50	0,05	0,13
4	Відповідність продукції стандартам якості	0,75	1,00	0,50	0,75	0,75	3,75	0,15	0,56

Продовження табл. 2.4									
5	Безпека продукції для споживача	0,75	0,50	0,75	0,75	0,50	3,25	0,05	0,16
6	Прямі витрати	1,50	1,00	1,50	1,00	1,50	6,50	0,15	0,98
7	Непрямі витрати	1,00	1,50	1,00	1,50	1,00	6,00	0,20	1,20
Разом								1,00	4,53
Оцінювання фінансового стану									
1	Капітальні вкладення	1,00	0,75	0,50	0,75	0,50	3,50	0,20	0,70
2	Кредити	2,00	1,50	1,50	1,50	2,00	8,50	0,25	2,13
3	Оборотний капітал. Ліквідність	1,50	2,00	2,00	1,50	2,00	9,00	0,25	2,25
4	Дохідність	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	7,50	0,20	1,50
5	Організація обліку	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	3,75	0,10	0,38
Разом								1,00	6,95

Значення β -коефіцієнтів, що характеризують ступінь окремих груп ризиків та сукупного внутрішнього ризику підприємства, подано у табл. 2.5.

Як бачимо із табл. 2.5 для ДП “Новатор” характерним є рівень технологічного ризику та ризику іншої екологічної діяльності, а допустимим - рівень виробничого та сукупного внутрішнього ризику.

Такий підхід до визначення ризику екологічної діяльності в сучасних умовах може стати прикладом для визначення ризиків в відповідній галузі промисловості та дасть можливість оцінки ситуації.

Таблиця 2.5 – Оцінювання загального внутрішнього ризику ДП “Новатор”

Критерій	Сума оцінок	Значимість критерію	Сума оцінок з врахуванням значимості
Оцінювання складових внутрішнього ризику	4,53	0,10	0,45
Оцінювання фінансового стану	6,95	0,25	1,74
Експертне оцінювання виробничого ризику	5,68	0,25	1,42
Експертне оцінювання технологічного ризику	4,65	0,25	1,16
Експертне оцінювання ризику екологічної діяльності	4,95	0,15	0,74
Разом		1,00	5,51

Таблиця 2.6 Результати експертного оцінювання ризиків ДП “Новатор”

Вид ризику	Значення β -коефіцієнта
Виробничий	1,14
Технологічний	0,93
Екологічної діяльності	0,99
Сукупний внутрішній	1,10

На думку експертів, найбільшим з-поміж усіх є саме виробничий ризик.

2.2. Діагностування ризиків екологічної діяльності підприємства

Досить зручним є проведення діагностування ризику екологічної діяльності на ПК у середовищі табличного редактора Microsoft Excel чи OpenOffice.org Calc.

Розглянемо особливості методики комп'ютерного діагностування екологічного ризику на основі статистичного методу. Необхідною вихідною інформацією для проведення діагностування виробничого ризику є звітні дані підприємства про обсяги

виробленої продукції, виручку від реалізації продукції та інший дохід як мінімум за 5 років роботи виробничого підприємства [141, 147, 162, 324].

Для підприємств з багатомоноклатурним виробництвом як показник обсягу виробництва бажано використовувати обсяг товарної продукції в порівняних цінах. Оцінку розсіювання (відхилення) даних відносно середнього значення здійснюють за такими показниками:

1. Середнє арифметичне обсягу виробництва, доходу (використовують статистичну функцію СРЗНАЧ в Excel або AVERAGE в Calc);
2. Дисперсію (функції ДИСПР чи VAR), середньоквадратичне відхилення (функції КОРЕНЬ або SQRT, в яких аргументом виступає значення дисперсії);
3. Коефіцієнт варіації;
4. Модуль відхилення (функція ABS), семіквадратичне відхилення та коефіцієнт семіваріації;
5. Асиметрія (функції СКОС або SKEW), ексцес (функції ЕКСЦЕСС чи KURT), коефіцієнти асиметрії та ексцесу).

Процес здійснення діагностики має такі основні етапи:

1. Формування таблиць в середовищі табличного редактора з вихідними даними про виробництво та реалізацію продукції конкретного підприємства.
2. Безпосереднє здійснення оцінювання ризику, що передбачає визначення таких статистичних показників:
 - середнє арифметичне, значення квадратів відхилень відносно середнього значення;
 - дисперсія, середньоквадратичне відхилення;
 - коефіцієнт варіації, модулі відхилень, показники семіваріації.
3. Завершальний етап обчислень, що передбачає послідовне визначення показників, що характеризують крутість ряду даних (щільність розподілу імовірності) та ступінь асиметричності ряду даних (щільність розподілу випадкової величини відносно її середнього значення).
4. Аналіз результатів діагностики ризику, формулювання висновків, рекомендацій.

Статистичний метод оцінювання ризику має свої переваги, недоліки і обмеження використання. Перевагами даного методу є:

1. Точність та обґрунтованість методу за умови наявності статистичної інформації за значний проміжок часу.

2. Порівняно низькі витрати на проведення оцінювання ризику.

Недоліками статистичного методу є:

1. Значна трудомісткість робіт з оцінювання ризику.

2. Метод спрямований на оцінку існуючого, а не прогнозованого стану ризику, не дозволяє врахувати всі чинники ризику.

3. Підчас аналізу даних за короткостроковий період існує ризик отримання помилкових даних.

Обмеження використання даного методу полягає у наступному:

1. Метод не використовується в умовах різких різновекторних коливань внутрішнього і зовнішнього середовища.

2. Метод доцільно використовувати тільки за наявності значної кількості достовірних даних не менш ніж за 5 попередніх років.

Детальніший розгляд особливостей методики комп'ютерної діагностики на основі операційного аналізу як найпрогресивнішого методу оцінювання дає змогу з'ясувати, що відбудеться з результатами оцінювання ризику, якщо рівень або обсяг виробництва зміниться. Проте сфера застосування даного методу є значно ширшою і дозволяє не лише оцінити рівень загального ризику, але й врахувати витрати.

Аналіз в табличному редакторі передбачає здійснення таких етапів:

1. Формування масиву вихідних даних на основі звітності підприємства та заповнення відповідних таблиць.

2. Обчислення показників аналізу.

3. Прогнозування ризику діяльності з використанням методів комп'ютерної діагностики.

4. Аналіз отриманих результатів та надання рекомендацій щодо зменшення ступеню ризику.

Оцінювання ризику екологічної діяльності проводимо із застосуванням статистичного методу оцінки ризику.

Таблиця 2.7 Оцінювання ризику екологічної діяльності

Назва показника	Значення
1	2
Дисперсія	883,140
Коефіцієнт варіації	0,578
Модуль відхилення	122,844
Семіквадратичне відхилення	24,872
Коефіцієнт семіваріації	0,484
Коефіцієнт асиметрії	-1,634
Коефіцієнт варіації асиметрії	0,051
Коефіцієнт ексцесу	10,106
Коефіцієнт варіації ексцесу	0,0018

У результаті можна відзначити основні переваги методу операційного аналізу, які полягають в тому, що він не передбачає складних розрахунків, дозволяє врахувати чинники ризику та спрогнозувати його рівень. Крім того, даний метод можна використати як для внутрішнього аналізу, так і для аналізу партнерів чи контрагентів.

На основі даних можна зробити висновок про високий ступінь ризику екологічної діяльності за критерієм коефіцієнта варіації, який досягає критичного рівня (див. значення в табл. 2.7).

2.3. Вплив техногенних елементів на стан навколишнього природного середовища та шляхи підвищення екобезпеки довкілля

2.3.1. Оцінювання техногенного забруднення ґрунтів

Ґрунти – система, складніша за водне середовище та повітря, тому має розглядатись окремо з відповідним вивченням фізико-хімічних процесів. Важкі метали, які надходять від гальванічних процесів та процесів травлення плат,

вступають у взаємодію з системою ґрунту, тобто з складовими частинами ґрунту та між собою, що призводить до появи мутацій фізико-хімічної системи, якою є ґрунт [145].

Ґрунт є значним аккумулятором та депонентом важких металів, які надходять від хімічних процесів травлення та інших процесів впливу на підложки.

Існуючі теоретичні і практичні дослідження та думки спеціалістів визначили два напрямки про можливі форми та наслідки поєднання важких металів у ґрунтах – утворення важкорозчинних сполук та поглинання його складовими частинами. Дослідження вчених показали, що накопичення важких металів проходячи через атмосферу, ґрунт, ґрунтові води, створюється в рослинах, а потім за допомогою харчового ланцюга попадає до організму людини [145, 238].

Ступінь забруднення довкілля, аналіз антропогенного впливу виробничого комплексу визначають детальним аналізом та створенням інформаційної системи, яка дає змогу забезпечити якість екологічної системи як окремих територій навколо підприємств, так і в межах великих площ [42, 44-45, 88].

Оцінювання техногенного забруднення ґрунтів передбачає визначення концентрації окремих хімічних елементів, співвідношень елементів у рослинах та ґрунтах, або дії механізму токсичної реакції [89, 141].

Великі підприємства хімічної промисловості, гальванічні цехи та цехи виготовлення плат є основними стаціонарними забруднювачами навколишнього середовища важкими металами. Такими важкими металами є Zn, Pb, Cu, Co, Cr, Cd, Sr. Частина з цих забруднювачів, з'єднуючись з катіонами важких металів, утворюють малорозчинні сполуки або осади [19, 22, 24].

Ґрунт – це система, хімічні складові якої знаходяться у постійній взаємодії, на яку впливають різноманітні чинники геохімічної міграції. Цей факт добре висвітлено у відповідних роботах [145, 263-264].

Взаємодію елементів у ґрунтах розглядають такими системами: вода–ґрунт, ґрунт–підземні води, ґрунт–рослинний світ.

На особливості надходження важких металів в рослини мають вплив такі чинники: умови окиснювально-відновні, рН, гідроліз, утворення солей. Хіміко-

токсичний аналіз важких металів, серед яких є важкі метали, що присутні у відходах підчас виробництва плат, діяльності гальванічних цехів (Pb, Hg, Cd, Cu, Ni, Co, Zn) показує їх високу токсичність та міграційну здатність. Міграція речовин в ґрунті відбувається головним чином за рахунок води, яка є складовою частиною ґрунту та створює систему вода–ґрунт. Поведінка речовин-токсикантів в різних середовищах залежить від їх біогеохімічних властивостей, характеристики яких подано в табл. 2.8 [145, 232].

Як видно з табл. 2.8, мідь має достатньо високі показники біохімічної властивості серед важких металів і це підкреслює важливість зменшення кількості міді, яка скидається в НПС, погіршуючи його стан [163-164].

Проведення моніторингових досліджень ґрунтів у місцях виробництва плат та гальванічних цехів дає інформацію про стан ґрунтів для прогнозування екологічного стану та подальшого прийняття рішень.

Аналіз шламів гальвановиробництва, виробництва ДП і шламів з шламонакопичувачів показав високий вміст в них металів. Під впливом опадів, особливо кислотних дощів, відбувається поступове вторинне забруднення довкілля цими відходами.

Таблиця 2.8 – Біогеохімічні властивості важких металів

Властивості	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Токсичність	П	П	П	П	В	В	В
Рухомість	Н	Н	П	П	В	В	В
Накопичення	П	П	В	В	В	В	В
Комплексоутворення	Н	Н	В	В	П	П	Н
Схильність до електролізу	Н	П	В	В	П	П	П
Розчинність	Н	Н	В	В	В	В	В

Примітка. Позначення: В-висока, Н-низька, П-помірна

Велика обводненість території, пухкі водопроникні ґрунти ускладнюють вибір полігонів промислових відходів і обмежують їх площі, створюють умови для забруднення іонами важких металів не тільки прилеглих до місць складування ґрунтових покривів і поверхневих вод, а й підземних водних

горизонтів. Нині в багатьох країнах світу все ще використовують метод знешкодження токсичних відходів захороненням на спеціальних полігонах з застосуванням захисних облицювальних матеріалів з глини, поліетилену, полівінілхлориду та інших відносно водостійких матеріалів. Економічним методом поховання осадів багатьох типів є хімічна фіксація, яку здійснюють дозуванням в шлам спеціальних агентів: силікату натрію, цементу. В результаті цього токсичні речовини виявляються зафіксованими у твердій масі, але з часом може мати місце їх вимивання [15-16, 19].

Серед рідких відходів є велика група важких металів, які широко застосовують в різних промислових виробництвах, і, незважаючи на застосовувані способи очищення, сполуки важких металів проникають в промислові стічні води. Значна кількість цих сполук потрапляє у водне середовище також через атмосферні опади [54, 64-65, 82].

Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що вони активно поглинаються фітопланктоном, а після цього потрапляють людині харчовим ланцюгом. Свою частку в погіршення екологічного стану довкілля вносять підприємства, які використовують процеси виготовлення друкованих плат для забезпечення роботи сучасної електронної техніки. До таких підприємств належать виробництва: побутової; військової; автомобільної; космічної техніки; техніки космічних апаратів, радіо і телебачення [84, 105, 140].

Мідь широко використовують у виробництві ДП, як активний провідник. Головне джерело надходження міді в природне середовище в такому виробництві – стічні води операцій травлення міді для забезпечення рисунка, промивні води, шлами.

В Україні гальванічні підприємства, які в кращий для виробництва час, виробляли приблизно $4 \cdot 10^3$ м² плат, накопичили на своїй території до 1500-3000 тонн і більше відходів за рік у вигляді шламів, які зберігають в ємностях, поліетиленових мішках і потрапляють під дію атмосферних опадів. У процесі дії на них атмосферних опадів солі вимиваються і переходять в ґрунт, поверхневі води, забруднюючи НПС і підвищуючи рівень екологічної небезпеки [232, 244, 290].

Підчас зберігання солей від травлення плат і гальваніки ґрунти, на яких знаходяться солі, засолюються і це призводить до негативних явищ. З огляду на викладене вище, нами виконано прогнозування засолення ґрунтів і порід зони аерації на техногенно порушеній території на різні терміни. Солі від поверхні землі рухаються у нижні горизонти зони аерації за законами молекулярної дифузії. Відповідно до теорії фізико-хімічної гідродинаміки пористих середовищ цей процес можна описати рівнянням руху і збереження маси речовини в похідних для вертикального масоперенесення [228, 308]:

$$D_m \frac{d^2 C}{dx^2} = n \frac{dC}{dt}, \quad (2.2)$$

де, D_m – коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/доб;

C – засоленість порід, % щільності сухого ґрунту;

N – об'ємна вологість, частки одиниці;

X – просторова координата, м; t – час, доба.

Аналітичне рішення рівняння (2.2) у такій постановці має вигляд:

$$C_x = (C_n - C_o) \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{D_m t}{n}}}, \quad (2.3)$$

де, C_x – прогнозна величина засоленості на глибині x_m від поверхні землі, %;

C_n – засоленість на поверхні (насипний пласт солей), %;

C_o – засоленість ґрунту до початку складування, %;

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

t – час прогнозного розрахунку, доба;

erfc – табульована експоненціальна функція; n – об'ємна вологість, частки од.

Схему області солеперенесення показано на рис. 2.1.

Рух солей здійснюється тільки поровим простором. Пори займають 0,4 одиниці об'єму породи, тому максимальне значення C_n – складе 40 % на кордоні 1 роду – поверхні землі.

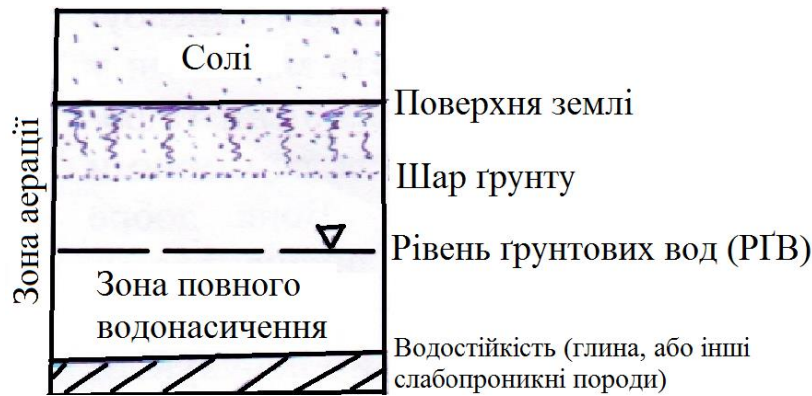


Рис. 2.1 – Схема області солеперенесення

У нашому випадку вибираємо для розрахунку розрахункові точки через 0,5 м до рівня ґрунтових вод. Для розуміння процесу визначимося зі значеннями засоленості: за наявності солей менше 0,3 % ґрунти вважають засоленими, 0,3...0,5 % – ґрунти слабо засолені. Всі ґрунти утримують певну кількість солей. Засоленість вимірюється у відсотках сухого ґрунту [228, 272].

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

C_0 – засоленість ґрунту до початку складування складе 0,2 %;

D_m – коефіцієнт молекулярної дифузії, $(1-9) \cdot 10^{-5}$ м²/добу. У розрахунках рухомих солей максимальні значення приймають як $9 \cdot 10^{-5} = 0,00009$ м²/доба;

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

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

Підставляючи в формулу (2.3) вибрані значення отримаємо:

$$C_x = (C_n - C_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\frac{D_m t}{n}}} = (100\% - 0,2\%) \operatorname{erfc} \bullet$$

$$\bullet \frac{0,5}{2\sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 365}{0,23}}} = 99,8 \operatorname{erfc} 1,98 = 99,8 \cdot 0,005 = 0,499$$

Для прогнозного розрахунку початок координат вибрано на поверхні землі, відстань між розрахунковими точками $\Delta x = 0,5$ м, засоленість $C_0 = 0,2\%$, $C_n = 40,0\%$, $n = 0,23$, $D_m = 1 \cdot 10^{-5}$ м²/доба.

Встановлено, що через один рік після відсипання солей верхній півметровий шар зони аерації перейде в категорію слабо і середньо засолених. У наступні роки вміст солей буде збільшуватися з часом і глибиною. Через 10 років сольовий профіль буде виглядати, як показано на рис. 2.2. При такому вмісті солей повна відсутність будь-яких живих організмів і рослин гарантована на довгі роки і після ліквідації складу зберігання шламів.

Отримані результати показують згубність зберігання шламів на території підприємства та вказують напрямок робіт для розвитку технологій перероблення та повторного використання травильних розчинів у процесі виробництва друкованих плат.

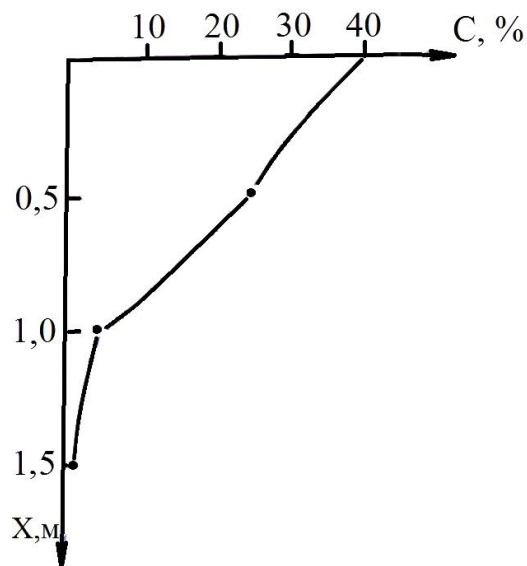


Рис. 2.2 – Сольовий профіль через 10 років складування солей травлення друкованих плат

Найбільшої шкоди та трансформації зазнають міські ґрунти, які відрізняються високою поглинальною здатністю. Відмінність міських ґрунтів від природних полягає у переуцільненні, яке є наслідком будівництва, наявності транспортних потоків і призводить до зміни агрохімічних показників [145, 290].

Як приклад розглянемо місто Хмельницький, яке представляє собою типовий адміністративний центр. Хмельницький, займає територію з площею

93 км² та населенням близько 271 тис. осіб. За соціально-економічними показниками місто є типовим серед обласних центрів західної та центральної України. Найбільшу питому вагу в структурі промислового виробництва міста займають машинобудівна (з гальванічними цехами і цехами травлення друкованих плат) та харчова промисловості, а також розширене будівництво з використанням новітніх швидкісних технологій. В цілому техногенні чинники міста Хмельницького формуються в результаті впливу на навколишнє середовище транспорту, промислових підприємств і комунального господарства.

Природні ґрунти міста Хмельницького сформувались, в основному, на карбонатних лесових відкладах, найпоширенішими є лісостепові опідзолені ґрунти. Розширення міста веде до неухильного скорочення площ земель із природними ґрунтами. Понад половину території Хмельницького сьогодні займають антропогенні відклади (насипні, у тому числі ґрунти насипних споруд, штучні покриття доріг, відвали з будівництва, площинний культурний шар, відклади штучних водойм).

Для оцінювання екологічного стану ґрунтів було визначено 7 пробних площ, на яких здійснювали відбір зразків ґрунту. Пробні площі закладали територією міста так, щоб вони включали в себе різні види антропогенного впливу, характерного для середніх за масштабами міст: 1, 2 – промислові зони (вплив промислових підприємств); 3, 4 – території водоохоронних зон водних об'єктів міста; 5, 6, 7 – головні автомагістралі міста.

Найпоширенішим важким металом у ґрунтах міста є свинець. Цей метал в організмі людини спричиняє патологічні зміни в нервовій системі, кровотворних органах, системі травлення, нирках, впливає на органи розмноження, блокує роботу ферментних систем [84].

У результаті проведених досліджень (табл. 2.8) встановлено, що найбільший валовий вміст свинцю характерний для промислової зони та автотранспортних магістралей. За даними таблиці можна зробити висновок: концентрації валової форми свинцю у зразках пробних площ рекреаційних

ділянок та водоохоронних зон у 1,4 – 2,6 рази менші, ніж на промислових та транспортних ділянках.

Таблиця 2.9 – Вміст рухомої та валової форм свинцю у ґрунтах м. Хмельницького, мг/кг

№ площі	1	2	3	4	5	6	7
Валовий вміст свинцю	34,2	40,1	22,3	14,3	33,8	34,9	35,6
Вміст рухомого свинцю	8,1	12,9	4,9	3,3	2,6	4,9	9,8

Така ж тенденція спостерігається і для рухомої форми свинцю. На ділянках поблизу промислових підприємств вміст свинцю найбільший і у 2 – 3 рази перевищує його концентрації на території водоохоронних зон водних об'єктів. Враховуючи те, що ГДК для рухомої форми свинцю складає 2 мг/кг, то велика частина території міста характеризується значним перевищенням гранично допустимої концентрації (від 1,3 до 6,45 разів). Для автотранспортних магістралей та промислових зон зафіксовано перевищення ГДК для валової форми (30 мг/кг).

Отже, основний внесок свинцю в урбоекосистему Хмельницького пов'язано з діяльністю промислових підприємств та автотранспортом. Оскільки на певних ділянках перевищення норми є значним, це створює небезпеку для урбоекосистеми в цілому, адже ґрунт є однією з найважливіших ланок кругообігу елементів в екосистемах, через який важкі метали потрапляють у живі організми.

2.3.2. Оцінювання техногенного забруднення водного середовища

Вода – основа життя і активна частина багатьох технологічних процесів. Воду використовують як охолоджувальний агент, розчинник та транспортне середовище та після використання вода має характер стічної і скидається на очисні споруди підприємства та міста (населеного пункту). При цьому міграцію

важких металів в атмосферному повітрі, ґрунті, водах та шлях її попадання в організм людини показано на рис. 2.3, що дає уявлення про цей процес [145-146].

Рівень забруднення водного середовища оцінюють через показник хімічного споживання кисню (ХСК) і біологічне споживання кисню (БСК). ХСК характеризується загальним вмістом у воді відновників та виражається в одиницях кількості кисню, який витрачається на окиснення.

Екологічний стан води, в свою чергу, визначається властивостями H_2O і наявністю домішок. Тому тут важливим є дослідження забруднення водного середовища важкими металами, які є в стічних водах гальванічних цехів та цехів виробництва плат.

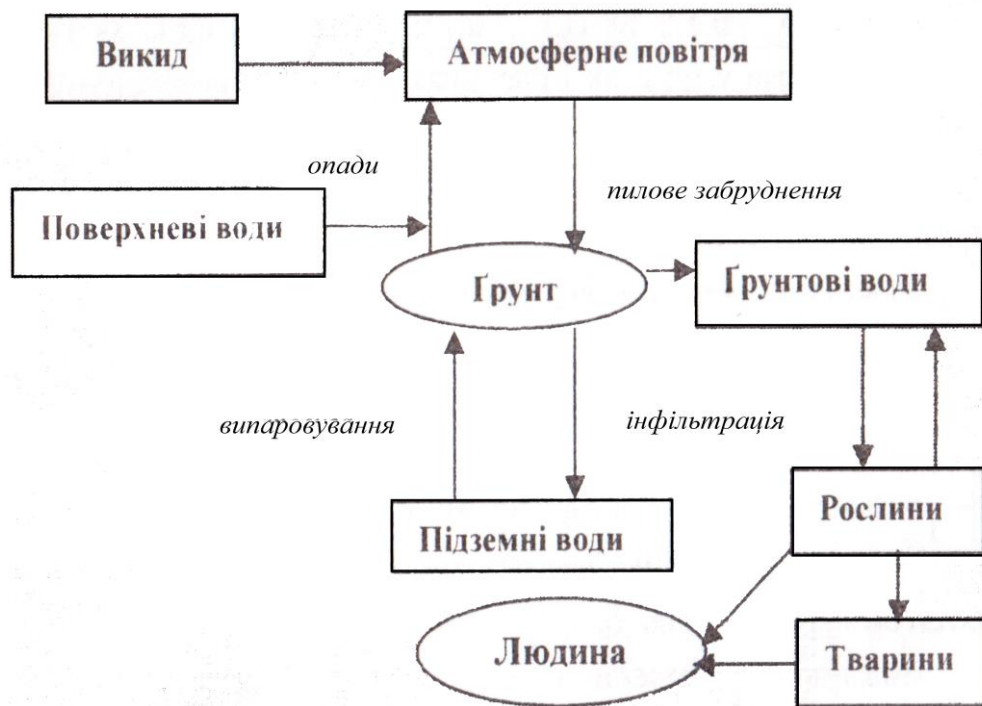


Рис. 2.3 – Міграція важких металів в атмосферному повітрі, ґрунті, водах

Токсичні речовини надходять в організм гідробіонтів (морські та прісноводні організми, постійно живуть у водному середовищі) через поверхню клітин, шлунково-кишковий тракт та транспортуються через клітинні мембрани. Людина, яка є вершиною харчового ланцюга, споживаючи продукти (рибу та інші морські організми) отримує отруєння токсичними речовинами [100, 118].

Зростання антропогенного навантаження в містах, де переважно концентрується більшість населення України, супроводжується техногенним

забрудненням середовища. Забруднення ґрунтів у містах пов'язане, головним чином, з викидами автотранспорту та промислових підприємств, а також є результатом будівельної діяльності, яка прогресує. У свою чергу, види забруднення та його масштаби за умов різних за розмірами міст суттєво відрізняються, що спричиняє формування земель з різними фізичними, хімічними, токсикологічними й іншими властивостями [290, 296].

2.4. Оцінювання ризику від аварійних ситуацій під час зберігання гальванічних відходів

Нині єдиною офіційно затвердженою в Україні методикою визначення класу небезпеки відходів є державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги до поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення». Цей нормативний документ містить деякі норми, що не відповідають вимогам діючого законодавства України та принципам державної регуляторної політики, тому Рішенням Державної служби України з питань регуляторної політики та розвитку підприємництва № 33 від 15.07.2014 року Міністерству охорони здоров'я України було запропоновано визнати ДСанПіН 2.2.7.029-99 такими, що втратили чинність, та усунути порушення принципів державної регуляторної політики у двомісячний строк з дня прийняття такого рішення. Проте і досі жодні зміни не були внесені у цей документ і жодних нових правил визначення класу небезпеки відходів Міністерством охорони здоров'я України розроблено не було і де-факто на практиці фахівці вимушені продовжувати користуватися цим нормативним недіючим документом, адже альтернативи немає. Методику, яку висвітлено у вказаному нормативному документі, поширюють на тверді промислові та побутові відходи. Суть методики визначення класу небезпеки складного відходу описано в та полягає в тому, що для окремого хімічного інгредієнта відходу визначають індекс токсичності за таким виразом [264].

$$K_c = \frac{\lg(LD_{50})i}{(S + 0,1F + C_w)i}, \quad (2.4)$$

де, 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.

Після розрахунку індексів токсичності всіх компонентів відходу, вибирають не більше трьох, але не менше двох основних (визначальних компонентів), які мають найменші індекси токсичності K_c , при цьому повинна виконуватись умова $K_1 < K_2 < K_3$, крім того повинно витримуватись ще і таке співвідношення $2 + K_c > K_3$, та визначають сумарний індекс токсичності згідно такого виразу :

$$K_\sigma = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n K_i, n \leq 3. \quad (2.5)$$

Визначення ступеня токсичності подано у табл. 2.10. Однак, для деяких шкідливих інгредієнтів дренажних вод у цьому документі, відсутня інформація щодо конкретних значень середньої смертельної дози LD_{50} . Вона також відсутня і в інших відкритих джерелах інформації. Тоді вказана методика рекомендує використовувати умовні величини LD_{50} , які орієнтовно визначають за показниками класу небезпеки цих інгредієнтів у повітрі робочої зони. Такі умовні величини LD_{50} подано у табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Класифікація небезпек відходів за LD_{50}

Величина K_σ (по LD_{50})	Клас небезпеки	Ступінь токсичності	Еквівалент LD_{50}	Lg (LD_{50})
Менше 1.3	I	Надзвичайно небезпечні	15	1.176
1.3 – 3.3	II	Високонебезпечні	150	2.176
3.4 – 10	III	Помірно небезпечні	5000	3.699
Більше 10	IV	Малонебезпечні	>5000	3.778

Але для деяких складників відходів не існує розроблених і впроваджених схем утилізації, знешкодження чи оброблення. Основна частина всієї маси дренажних вод видаляється після часткового очищення шляхом скиду у природні водойми. В такій ситуації буде мати місце безпосередній контакт маси не доочищених рідких відходів з об'єктами навколишнього природного середовища. Вказана методика рекомендує для спрощення розрахунків під час визначення класу небезпеки рідких відходів використовувати гранично допустиму концентрацію (*MPC*) (*maximum permissible concentration*) у ґрунті, а індекс токсичності для окремого складника визначати за таким виразом:

$$K_i = \frac{MPC_i}{(S + 0,1F + C_w)i} \quad (2.6)$$

Коефіцієнт розчинності *S* хімічного інгредієнта у воді, визначають так. За допомогою довідників знаходять розчинність хімічного інгредієнта у воді у грамах на 100 г води за температури не вище 25⁰С. Цю величину ділять теж на 100 і отримують безрозмірний коефіцієнт, який в більшості випадків знаходиться в інтервалі від 0 до 1.

Коефіцієнт летючості *F* – другий доданок у знаменнику виразу (2.4), а також формули (2.6) отримують за допомогою відповідних довідників, де визначають тиск насичених парів в мм рт. ст. інгредієнтів відходу за температури 25⁰С, що мають температуру кипіння за тиску 760 мм рт. ст. не вище 80⁰С; одержану величину ділять на 760 і отримують безрозмірну величину *F*, яка знаходиться в інтервалі від 0 до 1.

Також варто зауважити, що у випадку відсутності для деяких інгредієнтів однієї або двох із загальної кількості трьох характеристик, що містяться у знаменнику виразу (2.6) замість конкретного значення слід записувати цифру 0.

Для оцінювання канцерогенного ризику від важкого металу розраховуємо середню добову дозу *LADD*, усереднену з урахуванням очікуваної середньої тривалості життя людини (70 років) за формулою (2.7) [264]:

$$LADD = \frac{C \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT \cdot 365}, \quad (2.7)$$

де, $LADD$ – середня добова доза, мг/(кг × добу);

C – концентрація речовини в забрудненому середовищі, мг/кг; CR – швидкість кількісного надходження діючого середовища, кг/день;

ED – тривалість дії, років; EF – частота дії, днів/рік; BW – маса тіла людини, кг;

AT – період усереднювання експозиції (для канцерогенів $AT = 70$ років; 365 – число днів в році).

Канцерогенний ризик від важких металів як додаткову вірогідність розвитку раку у індивідуума впродовж життя CR визначаємо за формулою (2.8):

$$CR = LADD \cdot SF, \quad (2.8)$$

де, SF – чинник нахилу, (мг/(кг×добу))⁻¹.

Відповідно до [136] такий рівень канцерогенного ризику входить в високий (De Manifestis) – не прийнятний для виробничих умов і населення. Тому необхідне здійснення заходів з усунення або зниження ризику. Ці рівні підлягають постійному контролю і вимагають додаткових негайних заходів щодо їх зниження. Значення ризику розвитку неканцерогенних ефектів для окремих речовин визначають на основі обчислень коефіцієнта небезпеки за формулою (2.9):

$$HQ = AD/RfD, \quad (2.9)$$

де, HQ – коефіцієнт небезпеки; AD – середня доза, мг/кг;

RfD – референтна (безпечна) доза, мг/кг.

Індекс небезпеки за умов одночасної дії декількох речовин розраховують за формулою (2.10):

$$HI = \sum_i^n HQ_i, \quad (2.10)$$

де, HQ_i – коефіцієнти небезпеки для окремих компонентів суміші речовин.

При постановці завдання для прогнозування екологічного ризику від джерела, який має в своєму складі токсичні речовини, головним об'єктом турботи та відповідальності є людина. Тому всі види ризиків, серед яких

екологічний, соціальний та індивідуальний, повинні бути орієнтовані на збереження життя та здоров'я людини. Тому найбільш правильним повинен бути принцип застосування інтегрованого показника ризику, оскільки всі сфери діяльності людини нерозривно пов'язано між собою та мають відповідний взаємовплив. Для кількісного аналізу та вимірювань використовують, як правило, базові індикатори-ризиків для життя та життєдіяльності людини – якість та довголіття.

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.

Подано два приклади шламів різних українських підприємств, які зберігаються на заводських територіях (табл. 2.11 і 2.12). За результатами дослідження складу гальванічних шламів встановлено якісний склад та вміст небезпечних речовин.

1. *Найменування відходів:* шлами гальванічні з осаджувачем, лугою, содою (шлам ванн травлення. Зовнішній вигляд та консистенція: пастоподібна маса коричневого кольору. Загальні відомості про відходи: матеріал являє собою відходи виробництва - цеху травлення трубних виробів. Травлення здійснюється розчинами сірчаної кислоти. До шламу потрапляють переважно сполуки заліза у вигляді часток сульфату заліза та сторонніх нерозчинних домішок. Шлам нейтралізується до значень $pH=3-10$ розчинами соди кальцинованої, або їдкого натру. Якісний склад відходів та вміст в них

небезпечних речовин: заліза сульфат – 35-40 мас. %; сульфат-йон – до 10 мас.%. Активна реакція розчину з відходів рН становить 5,33.

Таблиця 2.11 – Концентрація та клас токсичності речовини

Форма	Концентрація, мг/кг (X), клас токсичності речовини						
	Pb(1)	Cd(I)	Zn(1)	Mn	Cu(2)	Cr(2)	Ni(2)
Валова	<0,5	<0,25	6,94	39,64	3,71	<0,1	27,87
Рухлива за $t=25^{\circ}\text{C}$	<0,5	<0,25	2,39	39,62	0,74	<0,1	9,00
Водорозчинна за $t=25^{\circ}\text{C}$	<0,5	<0,25	0,29	9,38	<0,35	<0,1	2,90
Розчинність у експерименті, (г/100г)	–	–	4,1	23,2	Не розчинна	–	Не розчинна
Середня кількість у відходах, (кг/т)	–	–	0,007	0,04	0,004	–	0,03
ГДК у ґрунті, (мг/кг) – валова форма	32,0	1,5	–	1500,0	–	80,0	–
ГДК у ґрунті, (мг/кг)	–	–	23,0	–	3,0	6,0	4,0

Визначення класу небезпеки: виходячи з якісного складу відходів та їх активної реакції, яка вказує на нормалізацію первинної кислої активної реакції розчину. Розрахунок виконано за основною речовиною – сполуками заліза:

Підставивши значення у формулу (2.4), отримаємо:

$$K_{Fe} = \lg(5000)/(0,0+0,0+0,4) = 9,25. \quad (2.11)$$

Виходячи з індексу токсичності відходів, розрахованого через еквівалент LD_{50} для лабораторних тварин основного компоненту – заліза сульфату ($3,4 < K_C < 10,0$), шлам ванн травлення належить до помірно небезпечних відходів (III клас токсичності).

2. *Найменування відходів:* 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. Після застигання мають тверду консистенцію. Якісний склад відходів та вміст в них

небезпечних речовин: натрію гідроксид – 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 2.12 – Концентрація та клас токсичності речовини

Форма	Концентрація, мг/кг (X), клас токсичності речовини						
	Pb(1)	Cd(I)	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/100г)	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)	–	–	23,0	–	3,0	6,0	4,0

Визначення класу небезпеки відходів: виходячи з фактичного вмісту у відходах, водо- розчинності, активної реакції, найменший індекс токсичності мають сполуки натрію, зокрема гідроксид. Розрахунок виконано з урахуванням LD_{50} цієї речовини для теплокровних тварин за формулою (2.4), де: Kc – розрахунковий індекс токсичності відходів по LD_{50} для білих щурів. Підставляючи значення, отримаємо:

$$Kc = \lg(150)/(1,0+0,0+0,56) = 1,39. \quad (2.12)$$

Враховуючи індекс токсичності відходів, розрахований через LD_{50} для лабораторних тварин одного з найнебезпечніших компонентів – гідроксиду

натрію ($1,3 < K_c < 3,3$), шлами гальванічні з осаджувачем (лугою, содою) належать до високо небезпечних відходів (II клас токсичності). Приймаючи до уваги різко лужну реакцію водної витяжки з відходів, їх утилізацію слід проводити з дотриманням правил техніки безпеки під час роботи з агресивними речовинами. Клас безпеки відходів можна зменшити після їх нейтралізації. 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 [264], отримаємо таке значення середньодобової дози нікелю:

$$LADD = \frac{C \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT \cdot 365} = \frac{10 \cdot 0,2 \cdot 5 \cdot 365}{70 \cdot 70 \cdot 365} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ мг / (кг} \cdot \text{добу)} \quad (2.13)$$

Канцерогенний ризик від нікелю як додаткову вірогідність розвитку раку у індивідуума впродовж життя CR визначаємо за формулою (2.8):

$$CR = LADD \cdot SF = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,84 = 1,68 \cdot 10^{-3}. \quad (2.14)$$

Визначимо індекс безпеки за формулою (2.10) для пріоритетних забруднювальних речовин відходів гальванічного цеху, зокрема, для кадмію, нікелю, свинцю, хрому:

$$HI = \sum_1^4 HQ_i = \frac{0,002}{0,0005} + \frac{0,01}{0,02} + \frac{0,027}{0,0035} + \frac{0,005}{0,005} = 82,5. \quad (2.15)$$

Отже, оскільки індекс безпеки $HI > 1$, 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 здоров'я людини. Отже, аварійні ситуації, що супроводжуються порушенням цілісності місць зберігання (ємностей, мішків і т.п.) і призводять до попадання гальванічного шламу в довкілля, підвищують ризик для здоров'я людини. Отримані рівні канцерогенного ризику і індексу безпеки вказують на необхідність прийняття комплексу рішень щодо відвертання виникнення надзвичайних ситуацій, а також мінімізацію їх наслідків.

В цьому випадку подальші дослідження повинні бути направлені на пошук альтернатив зберіганню шламів на територіях підприємств, на перероблення відходів з видаленням цінних компонентів та повторним використанням розчинів у технологічних процесах. Для розв'язання цієї проблеми слід визначити шляхи її вирішення для створення екологічно безпечного обладнання.

2.5. Висновки до розділу 2

1. Встановлено, що уніфікована методика визначення екологічного ризику в сучасних, навіть розвинених державах, відсутня.

2. Запропоновано та обгрунтовано оцінювання ризику екологічної діяльності гальванічного підприємства та друкованих плат на основі використання методу експертних оцінок.

3. Оцінено вплив забруднення ґрунтів на території складування відходів гальванічного виробництва та друкованих плат на основі аналітичного рішення Карслоу-Егера, і показано, що за один рік верхній шар ґрунту товщиною в 0,5 м перейде в категорію слабо засолених, а через 10 років сольовий профіль досягне глибини 1,5 м, що призведе до знищення живих ґрунтових організмів упродовж довгих років і після ліквідації складів зберігання шламів

4. Досліджено забруднення ґрунтів свинцем на території міста, де розташовані промислові підприємства, які показали збільшення антропогенного навантаження (велика частина території міста характеризується значним перевищенням граничнодопустимої концентрації (від 1,3 до 6,45 разів) рухомої форми свинцю.

РОЗДІЛ 3.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ

3.1. Чинники формування екологічної небезпеки в техносфері

Джерелами формування екологічної небезпеки в техносфері є промислові об'єкти та інші об'єкти господарської діяльності. Небезпека полягає, в трансформації елементів природної підсистеми, та у впливі на людину. Техногенний вплив сприяє виникненню та накопиченню екологічної небезпеки у навколишньому середовищі. Тип технологічного процесу, періодичність його дії та інтенсивність техногенних чинників сприяють появі проявів екологічної небезпеки, що ставить перед суспільством необхідність вивчення стану цієї небезпеки та шляхів її усунення. Визначення реального стану екологічної безпеки людини та навколишнього природного середовища при дії чинників забруднення відходами гальванічного виробництва ґрунтів та гідросфери шкідливими та небезпечними речовинами є проблемою сьогодення [166, 308, 315].

Моніторинг стану екологічної небезпеки підприємств та промислової зони міста Хмельницького дозволили:

- встановити на прикладі техногенно навантаженої соціально-економічної зони реальний стан екологічної небезпеки;
- визначити за результатами експериментальних досліджень найбільш впливові чинники управління екологічною безпекою;
- розробити конкретні технічні та організаційні рішення для зменшення впливу на людей та довкілля джерел екологічної небезпеки.

Об'єктом досліджень проявів екологічної небезпеки визначено м. Хмельницький, що характеризується інтенсивним техногенним

навантаженням. В цьому промисловому місті діє присутність небезпек різного генезису, недостатній рівень екологічної свідомості населення, що проявляється окремими наслідками екологічної небезпеки:

- погіршення показників якості підземних вод;
- забруднення поверхневих водойм шкідливими речовинами;
- забруднення довкілля в районах житлової забудови та промислових зон;
- забруднення атмосфери стаціонарними та нестаціонарними джерелами забруднень;
- сезонне погіршення якості показників природних вод.

Дослідження показують що чинниками формування екологічної небезпеки в м.Хмельницькому є:

- міграція шкідливих речовин підземними горизонтами з місць розміщення відходів;
- промислові та господарсько-побутові стоки;
- недостатній рівень екологічної свідомості населення;
- розвиток синьо-зелених водоростей (виділяють альготоксини) в малорухливій частині водойми.

Аналіз даних щодо територіальної структуризації та умов функціонування екологічної небезпеки у м. Хмельницькому дають можливість зробити узагальнення. В Хмельницькому склались дві промислові зони: східна та західна, які насичені підприємствами машинобудівного комплексу та хімічної промисловості.

До джерел техногенного класу екологічної небезпеки можна віднести хімічні та фізичні чинники впливу, які продукуються підприємствами хімічної та машинобудівної промисловості. Хімічні відходи призводять до забруднення довкілля шкідливими речовинами, які містяться у відходах. Проявлятися ці чинники можуть в забрудненнях ґрунтів, природних та штучно створених об'єктах гідросфери, змінах стану атмосферного повітря. Підприємства машинобудівного комплексу можна охарактеризувати типовими чинниками

формування екологічної небезпеки. Такий підхід визначає напрямки управління екологічною безпекою з врахуванням галузевих аспектів.

Найвищий ступінь екологічної небезпеки представлено західним напрямком. Тут сконцентровано потужні джерела екологічної небезпеки – підприємства машинобудування та металообробки, електронної та радіопромисловості, які можна віднести до машинобудівного комплексу, завод переплавки алюмінію, завод з виробництва побутової хімії.

У результаті проведеної наукового еколого-експертного оцінювання встановлено, що підприємства ливарного виробництва та хімічної промисловості впливають на стан забруднення атмосферного повітря. Підприємства електронної промисловості формують основні чинники забруднення підземних вод та ґрунтів. На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що райони розташування промислових підприємств є чинниками формування екологічної небезпеки, серед яких виділяють такі:

- машинобудування та металообробка;
- хімічна промисловість;
- будівельна індустрія;
- транспортна галузь.

Суттєве значення для формування екологічної небезпеки міста відіграє господарський комплекс електронної та радіотехнічної галузі. Ці підприємства є основними джерелами екологічної небезпеки, пріоритетним серед яких є вид небезпеки, обумовлений хімічними чинниками впливу на навколишнє середовище. Так на території заводу Новатор зберігається близько 3 тис тон відходів виробництва плат та гальванічного виробництва. Підприємства цієї галузі використовують широкий спектр технологічних процесів, що негативно відображається на стані атмосферного повітря, промислових стоках, у відходах. Рідкі та тверді відходи в місцях їх складування на території підприємств формують екологічну небезпеку, оскільки шкідливі речовини, що містяться в них, забруднюють ґрунти, відкриті водойми, підземні водоносні горизонти.

Іони важких металів, що знаходяться у шламах та вивезені на полігони, можуть утворювати водорозчинні комплексні сполуки та формують екологічну небезпеку, яка проявляється в забрудненні ґрунтів та підземних водоносних горизонтів [131, 244].

Все викладене обумовлює проблему, яку необхідно вирішити, щоб суттєво обмежити утворення шламів під час виробництва друкованих плат та використання гальванічних процесів, що дасть можливість зменшити екологічну небезпеку.

3.2. Методика дослідження процесу введення корегувальних речовин у водний розчин

Дослідження процесу введення корегувальних речовин у відпрацьований водний розчин травлення друкованих плат проводили з використанням установки травлення друкованих плат водним мідно-лужним розчином. Введення водного розчину аміаку дозволяє підтримувати задане значення рН.

Концентрації компонентів розчину, які при цьому використовували, подано в табл. 3.1, а схеми установок чи процесів подальших випробувань – на рис. 3.1–3.4 [192].

Початкові випробування проводили на стандартній установці з розмірами: довжина – 1,575 м, ширина 1,0 м, висота 0,885 м. Заготовки для випробувань підібрано із застосовуваних у виробництві двосторонніх заготовок довжиною 0,12–0,5 м, шириною 0,1–0,4 м та товщиною 0,0001–0,003 м. Температуру розчину підтримували в межах 40-45°C. Для регулювання значення рН розчину та його впливу на швидкість травлення використовували аміак водний (25%), або рідкий синтетичний, який розміщували в окремому приміщенні поза цехом. У процесі досліджень використовували травильний розчин, склад якого представлено у табл. 3.1.

Регенератор, котрий використовували для подальших випробувань відновлення розчину, встановлено на продуктивність стравленої міді біля 4 кг/год.

Таблиця 3.1 – Концентрації компонентів, які використовували для досліджень

Назва компонентів	Показники, кг/м ³
Аміачний комплекс двохлористої міді (по металу)	40-60
Амоній хлористий	50-100
Аміак водний (25%), або рідкий синтетичний	змінна величина
Кислота ортофосфорна	20-30
pH розчину	змінна величина

З метою визначення кращих параметрів та можливостей використовували:

– **схему фізичної десорбції** (проводилась пропусканням повітря через розчин аміаку). Аміачно-повітряна суміш, що утворюється, використовувалась для корекції лужного травильного розчину. Схему установки представлено на рис. 3.1.

Повітря з робочої камери травильної машини через фільтр, де вловлюються краплі травильного розчину, надходить у десорбер і насичується аміаком. Аміачно-повітряна суміш засмоктується ежектором, робочою рідиною якого є травильний розчин. В ежекторі аміак поглинається травильним розчином, а повітря повертається в робочу камеру травильної машини. Для інтенсифікації процесу десорбції водно-аміачний розчин у десорбері підігрівається водним травильним розчином. Процес десорбції припиняється при досягненні аміачної води в десорбері 5 % маси, після чого розчин аміаку замінюється на свіжий.

– **схему протиточної безперервної десорбції** (рис. 3.2).

Так само, як в установці періодичної дії, повітря з робочої камери травильної машини надходить у нижню частину насадочного десорбера та збагачується аміаком.

Аміачно-повітряна суміш засмоктується ежектором, робочою рідиною якого є травильний розчин. В ежекторі аміак поглинається травильним

розчином, а повітря повертається в робочу камеру травильної машини.

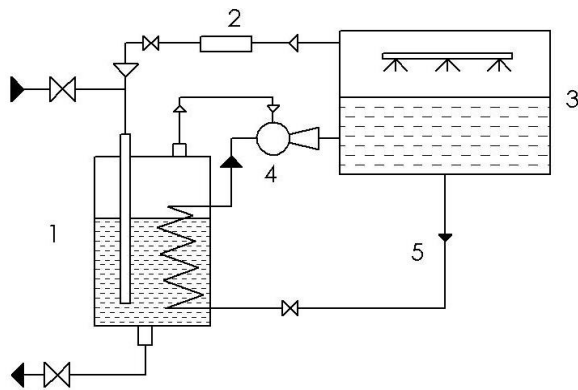


Рис. 3.1 – Схема установки фізичної десорбції періодичної дії для водного мідно-лужного розчину:
1 – фізичний десорбер; 2 – фільтр;
3 – травильна машина;
4 – ежектор; 5 – насос.

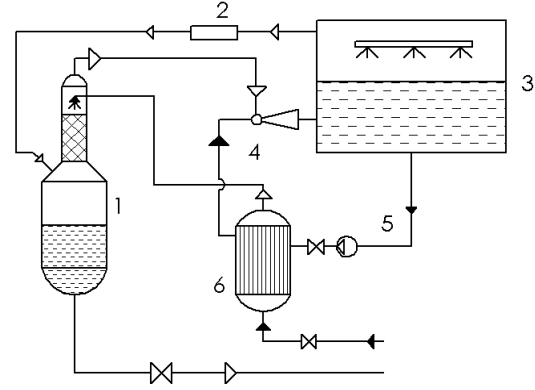


Рис. 3.2 – Схема протиточної безперервної десорбції:
1 – насадочний десорбер; 2 – фільтр;
3 – травильна машина;
4 – струминний насос (ежектор);
5 – теплообмінник; 6 – насос.

Свіжий водний розчин аміаку через теплообмінник, де він для інтенсифікації процесу десорбції підігрівається травильним розчином, постійно подається у верхню частину насадочного десорбера й може бути використаний у модулі аміачного промивання.

– **схему простої перегонки водних розчинів** (рис. 3.3). У цих дослідженнях установка представляла собою куб, що перед початком роботи заповнюється вихідним 25 %-м розчином аміаку. Для нагрівання вихідного розчину в куб вмонтовано електронагрівник. Відігнаний аміак з куба надходить в ежектор, робочою рідиною якого є мідно-лужний розчин, і поглинається травильним розчином.

– **ректифікацію**. У верхню частину ректифікаційної колони, що працює під тиском 0,15 МПа, безупинно надходить вихідний розчин аміаку (25 % мас). Нагрівання розчину в колоні здійснюється за допомогою електронагрівника, потужність якого залежить від показань термометра. Кубова рідина під дією надлишкового тиску надходить у модуль аміачного промивання

друкованих плат. Парова суміш, що виділилася, надходить в ежектор, робочою рідиною якого є мідно-лужний травильний розчин.

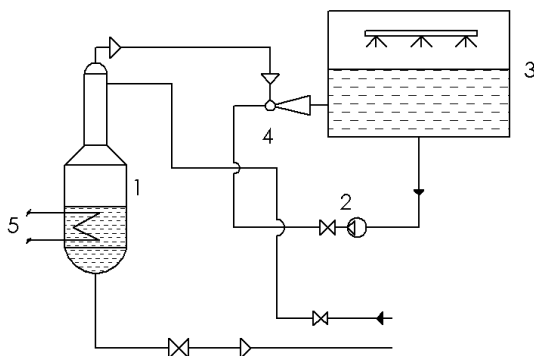


Рис. 3.3 – Схема установки простої перегонки: 1 – перегінний куб; 2 – насос; 3 – травильна машина; 4 – струминний насос (інжектор); 5 – електронагрівач.

В ежекторі парова суміш поглинається травильним розчином. Для перевірки відповідності барботажного десорбера аміаку реального об'єкту проведено експериментальну перевірку моделі на макетній установці (рис. 3.4–3.5). Як макет барботажного десорбера використано склянку Дрекделя, ємністю 0,5 л, у яку підчас експерименту заливали 0,45 л 25 % розчину аміаку. Повітря перед подачею в дрексель із розчином аміаку попередньо насичували парами води до досягнення вологості 100 %. Для цього повітря пропускали через аналогічний дрексель, заповнений чистою водою.

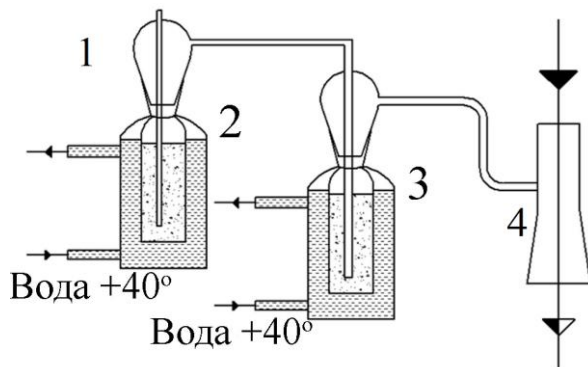


Рис. 3.4 – Схема макетної установки: 1 – реометр; 2 – дрексель із водою; 3 – дрексель із розчином аміаку; 4 – струминний насос

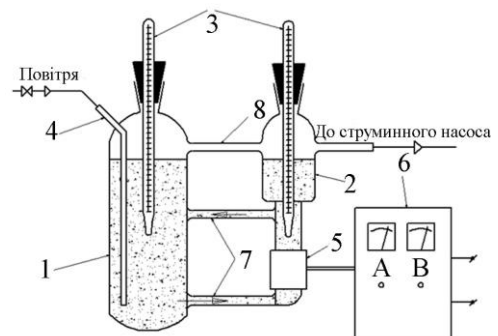


Рис. 3.5 – Лабораторна установка десорбції аміаку: 1 – колба; 2 – кип'ятильна трубка; 3 – термометри; 4 – трубка підведення повітря; 5 – електричний нагрівач; 6 – джерело електроживлення; 7 – циркуляційні трубки; 8 – газова трубка.

Обидва дрекселі з водою й аміаком термостатували за температури 40°C з використанням термометра ТБ-3-М1. Вибір температури термостатування визначали, виходячи з температури травильного розчину в установці травлення – регенерації.

Підчас експерименту через склянки з водою й аміаком пропускали повітря в кількості 60 л/год. Вимір і підтримка витрати повітря забезпечували за допомогою реометра РДС-4 за ГОСТ 9932-75. Для прокачування повітря через склянки використовували струминний вакуум-насос НВР-1Д. Швидкість десорбції аміаку розраховували за формулою:

$$G = \frac{(V_H \cdot C_H) - (V_K \cdot C_K)}{\tau}, \text{ г/год} \quad (3.1)$$

де, V_H, V_K – початковий і кінцевий об'єм розчину, л;

C_H, C_K – початкова й кінцева концентрація аміаку, г/л;

τ – час проведення десорбції, год.

Коригування значень рН та Eh. Для визначення значень рН та Eh використовували прилади: іонімір лабораторний И-130М, рН-метр промисловий рН-101П, електрод лабораторний ЭРП-103 (0...100°C, до 0,101МПа, d=8мм., L=130мм), переносні мідносульфатні електроди порівняння типу ЭСМИОН-2П, електрод порівняння ЭСр-10101, перетворювач П-215М промисловий, джерело постійного струму Б5-43, селеновий випрямляч типу ВСА-111Б з випрямленою напругою до 80 В и струмом до 8 А. Для інтенсифікації процесу відновлення водного міднохлоридного травильного розчину проводили відновлення водного міднохлоридного травильного розчину осадженням металічної міді в замкнутій катодній камері за досягнення редокс-потенціалу аноліту +1,100...+1,200 В. Хлор – газ, який виділяється в анодній камері, направляли в розчин перед подачею його в анодну камеру.

Відпрацьований водний міднохлоридний розчин направляли в анодну камеру діафрагменного електролізера, де за рахунок продуктів гідролізу хлор – газу, який виділяється на аноді, відбувалося окиснення одновалентної міді в

двовалентну, обробку розчину в анодній камері проводили до досягнення редокс-потенціалу $+1,100...+1,200$ В, при якому забезпечується повне окиснення іонів одновалентної міді. Регулювання редокс-потенціалу аноліту проводилося зміною значення струму, який пропускали через розчин або зміною кількості розчину, який подається в анодну камеру.

Іони міді, котрі накопичуються в катодній камері, виділяються на катоді в вигляді металу. Оскільки катодну камеру електролізера виконано замкнутою, то в ній накопичуються гранично можливі концентрації іонів міді, що дає змогу вести процес окиснення міді з високим виходом за струмом і інтенсифікувати процес відновлення розчину. Для підтримання високої інтенсифікації процесу досліди проводили при редокс-потенціалі католіту $+0,28...+0,32$ В і щільності струму $7...8$ А/дм².

Відновлений водний травильний розчин повертали в травильну ванну, де змішували з робочим розчином. Редокс-потенціал робочого розчину підтримували в межах $+0,50...+0,55$ В, а концентрацію одновалентної міді не більше $20...30$ мг/л, що мало забезпечувати високу швидкість травлення.

3.3. Введення коригувальних речовин у відпрацьований водний розчин для зменшення впливу на екологічний стан довкілля

Досліджували стічні води виробництва друкованих плат “ПАТ Завод Темп”, ДП “Новатор”, ТОВ “НПП Спецтехобладнання”, модельні розчини, що імітують склад відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва, відпрацьованих хроммістких розчинів, отриманих на заводах різних галузей промисловості. Для приготування модельних розчинів використовували дистиллят зі значенням електропровідності не більше $0,5$ мСм/см та хімічні реагенти марки х.ч, ч.д.а. вітчизняного виробництва.

Під час роботи ліній травлення гальванічного виробництва та друкованих плат з’являються відпрацьовані водні розчини, серед яких можуть бути мідно-лужні травильні розчини, які повинні бути видалені та знешкоджені. Основною

перевагою мідно-лужних травильних розчинів у порівнянні з іншими системами є те, що в процесі експлуатації в травильних установках струминного типу відбувається самовідновлення окиснювача киснем, тобто відбувається збільшення концентрації іонів двовалентної міді. Для здійснення процесу самовідновлення необхідно, щоб у розчині був надлишок вільного аміаку. Тому процес відновлення мідно-лужних розчинів зводиться до видалення із травильної машини надлишку іонів двовалентної міді й до підтримки концентрації вільного аміаку на певному рівні [193].

Найбільш економічно вигідним й екологічно чистим є видалення надлишку іонів двовалентної міді електрохімічним шляхом, тобто при використанні електрохімічного методу відновлення. Електрохімічне відновлення в рециклі з процесом травлення дозволяє використовувати водний травильний розчин практично необмежений час, що зменшує витрату хімікатів до величини механічних втрат розчину за рахунок його віднесення із друкованими платами, різко зменшує кількість стічних вод й їхнє забруднення, стабілізує швидкості травлення, поліпшуючи тим самим якість друкованих плат і підвищуючи продуктивність устаткування [193-196].

Другим основним процесом при проведенні відновлення є коригування розчину аміаком. У наш час це здійснюється або за допомогою газоподібного аміаку з балонів, або водним розчином аміаку. Вплив рН на швидкість травлення представлено на рис. 3.6, з якого видно, що підтримання рН в межах 8,3 до 8,55 дає можливість отримати швидкість травлення 35...38 мкм/хв [193].

Однак за технікою безпеки балони з газоподібним аміаком повинні перебувати в окремому приміщенні поза цехом. Це різко збільшує довжину магістральних ліній і позбавляє цілісності пристрою відновлення. Крім того, балони з аміаком, особливо в зимовий час, необхідно підігрівати, що викличе певні труднощі й додаткові витрати на експлуатацію устаткування. Коригування водним розчином аміаку має один істотний недолік —

відбуваються утворення надлишку травильного розчину, що як і при хімічному коректуванні необхідно виводити з виробничого циклу й нейтралізувати.

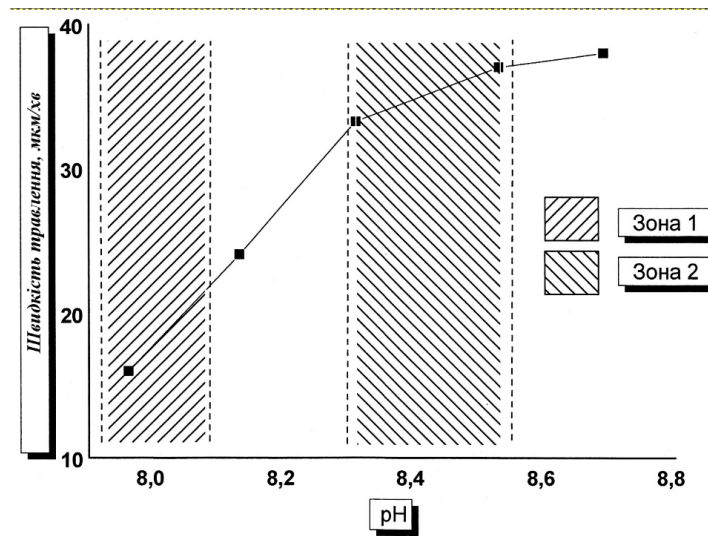


Рис. 3.6 – Вплив рН на швидкість травлення

Таким чином, метою подальших досліджень є знаходження способу коригування мідно-лужного розчину аміаком, позбавленого вищевказаних недоліків, і розробка пристрою для його здійснення. Для виконання вказаного розглянемо способи поділу водно-аміачних розчинів на складові [193].

Фізична десорбція водних розчинів. Процес проводиться пропусканням через розчин аміаку повітря або іншого інертного газу. Аміачно-повітряну суміш, що утворюється, використовували для корекції лужного травильного розчину. Десорбційні установки виконують за схемами періодичної й безперервної дії [193].

Для виключення втрат аміаку в НПС, повітря з робочої камери травильної машини 3 (рис. 3.1) через фільтр 2, де вловлюються краплі травильного розчину, надходить у десорбер 1 і насичується аміаком. Аміачно-повітряна суміш засмоктується ежектором 4, робочою рідиною якого є травильний розчин. В ежекторі аміак поглинається травильним розчином, а повітря повертається в робочу камеру травильної машини. Для інтенсифікації процесу десорбції водно-аміачний розчин у десорбері підігрівається водним травильним розчином. Процес десорбції припиняють при досягненні аміачної води в

десорбері 5 % маси, після чого розчин аміаку замінюється на свіжий. Для більш повного обґрунтування проведені дослідження, викладені нижче [193].

Кількість чистої води, необхідної для розбавлення 1 л виснаженого мідно-лужного травильного розчину до допустимої для відправки на станцію нейтралізації концентрації складає за розрахунками приблизно 6500 л, а кількість води, необхідної для розбавлення 9 м³ виснаженого травильного розчину для виготовлення 1000 м² ДП складе $M_2 = 9 \cdot 6500 = 58500$ м³.

Для проведення досліджень використали лінію травлення друкованих плат водним мідно-лужним розчином. При цьому регенератор, що використовували для відновлення розчину встановлено на продуктивність по міді ≈ 4 кг/год, яка визначена з практичних міркувань щодо експлуатації лінії.

Для орієнтовного розрахунку десорбера використані вихідні дані (для розрахунку та їх позначення) наведені нижче.

$P_{\text{вх}}$ – парціальний тиск аміаку над мідно-лужним розчином – 10 мм рт. ст;

$P_{\text{вх}}$ – парціальний тиск аміаку над МЛ розчином – 10 мм рт. ст;

$t_{\text{мл}}$ – температура МЛ розчину – 40 °С;

$P_{\text{заг}}$ – 760 мм рт. ст. – атмосферний тиск;

$C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація водно-аміачного розчину, 25 % мас;

$C_{\text{кін}}$ – кінцева концентрація водно-аміачного розчину, 5 % мас;

I – струмове навантаження регенератора, 6000 А;

ρ – щільність аміачної води (20 °С) 25 % - 0,91 кг/л.

Орієнтовний розрахунок десорбера для однієї з травильних машин продуктивністю 12 м²/год підкладок друкованих плат дасть наступні данні, які викладені нижче [193].

У процесі випробувань, що проводили на стандартній установці встановлено, що кількість аміаку, необхідна для компенсації втрат в установці регенерації та з урахуванням віднесення аміаку у вентиляційну систему, складе величину $M = 2,0$ кг/год. Вміст аміаку в 25 %-му розчині при 20 °С становить 0,22 кг/л. Тоді необхідна кількість аміачної води для коректування складе 11,4 кг/год.

За умови одноразового заправлення десорбера й робочої зміни тривалістю 7 г ємність бака десорбера складе 87,7 л.

Подальший розрахунок зводиться до визначення кількості повітря, яку необхідно безупинно подавати в десорбер на протязі 7 г, щоб концентрація аміачної води зменшилася з 25 % до 5 %. Розрахунок виконували з наступними допущеннями:

- 1) вважаємо, що повний, барботажний десорбер за своїми характеристиками близький до реактора ідеального змішування;
- 2) повітря на виході з десорбера має концентрацію аміаку рівноважну з рідкою фазою;
- 3) температура аміачної води в десорбері має значення 40°C.

Витрата газу в результаті для приведенного нами дослідження складе величину, яка може бути прийнята для попередніх розрахунків та подальших випробувань 22,7 кг/год.

Переваги методу:

1. Простота конструкції і її обслуговування
2. Відсутність спеціальних пристроїв для підігріву розчину аміаку.
3. Простота автоматизації.

Недоліки методу:

1. Відносно висока витрата повітря.
2. Нерівномірне надходження аміаку для коригування травильного розчину, тому що його концентрація в газі постійно зменшується в часі.

Протиточна безперервна десорбція водних розчинів. Варіант схеми установки безперервної дії показано на рис. 3.2. Так само, як в установці періодичної дії, повітря з робочої камери травильної машини 3 надходить у нижню частину насадочного десорбера 1 та збагачується аміаком. Аміачно-повітряна суміш засмоктується ежектором 4, робочою рідиною якого є травильний розчин. В ежекторі аміак поглинається травильним розчином, а повітря повертається в робочу камеру травильної машини [193].

Свіжий водний розчин аміаку через теплообмінник, де він для інтенсифікації процесу десорбції підігрівається травильним розчином, постійно подається у верхню частину насадочного десорбера й може бути використаний у модулі аміачного промивання.

Орієнтовний розрахунок десорбера провадиться на тих же умовах. Визначаємо витрату газу величиною в 5,22 м³/год. Тоді діаметр колони складе 0,043 м:

Переваги безперервної десорбції:

Сталість концентрації аміаку у вихідному газі й у відпрацьованому розчині.

Недоліки:

1. Необхідність строгого режиму роботи колони.
2. Складність автоматизації процесу.

Проста перегонка водних розчинів. Установа являє собою куб 1 (рис. 3.3), що перед початком роботи заповнюється вихідним 25 %-м розчином аміаку. Для нагрівання вихідного розчину в куб вмонтований електронагрівник.

Відігнаний аміак з куба надходить в ежектор 2, робочою рідиною якого є мідно-лужний розчин, і поглинається травильним розчином.

Процес ведеться так, щоб відганялося 2 кг/год аміаку. Орієнтовний розрахунок провадиться на основі рівняння простої перегонки:

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_w}^{\bar{x}_f} \frac{d\bar{x}}{y^* - \bar{x}}, \quad (3.2)$$

де, F – початкова кількість суміші;

W – залишок рідини в кубі після перегонки;

y^* і x – рівноважна концентрація летучого компонента в парі й рідині;

Вихідний розчин містить 49,14 кг H₂O, 16,38 кг NH₃, а кубовий залишок – 45,22 кг H₂O та 2,38 кг NH₃.

Ректифікація. У верхню частину ректифікаційної колони, що працює під тиском 1,5 атм., безупинно надходить вихідний розчин аміаку (25 % мас). Нагрівання розчину в колоні здійснюють за допомогою електронагрівника,

потужність якого залежить від показань термометра. Кубова рідина під дією надлишкового тиску надходить у модуль аміачного промивання ДП. Парова суміш, що виділилася, надходить в ежектор, робочою рідиною якого є мідно-лужний травильний розчин. В ежекторі парова суміш поглинається травильним розчином.

Матеріальний баланс розраховують за відомими сполуками вихідної суміші, кубового залишку й дистилляту, а також по відомій витраті аміаку, що відганяється з колони. $\bar{x}_{нач} = 0,25$, $\bar{x}_{кон} = 0,05$, $\bar{y} = 0,9$. Вихід аміаку з ректифікаційної колони складає 2 кг/год.

Порівняльні характеристики методів поділу та експериментальна перевірка моделі на макетній установці. Основні показники, отримані розрахунковим шляхом для установок різного типу, зведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Порівняльні характеристики методів поділу розчинів

Показники	Десорбція періодична	Десорбція неперіодична	Перегонка	Ректифікація
Продуктивність по газоподібному аміаку, кг/год	2	2	2	2
Витрати повітря, м ³ /год	10	5,2	-	-
Енергоємність, квт/год	*	x	2,04	2,8
Ємність апарата, м ³	0,09	0,02	0,09	0,02

* – визначається потужністю насоса, необхідного для роботи ежектора.

Для перевірки припущень розроблено макет регенераційної установки об'ємом 5 л з потужностями нагрівача десорбера 40 Вт та 90 Вт; потужностями нагрівача устрою регенерації 140, 560, 600 Вт при температурах НПС 10 та 20°C і виконані випробування.

На підставі експериментальної перевірки слід зробити такі висновки:

1. Для установки поділу розчину аміаку малої продуктивності ($G=2$ кг/год) перевагу варто віддати установкам періодичної дії, незважаючи на вищі енергетичні показники установок безперервної дії. Апарати періодичної дії простіші за будовою й зручні в експлуатації. Для них не потрібний високий ступінь автоматизації, що в остаточному підсумку здешевлює установку в цілому.

2. Недоліком апаратів, принцип дії яких заснований на десорбції аміаку, є велика витрата повітря. Це веде до необхідності установки додаткового обладнання для перекачування повітря, тому що струйні насоси не можуть забезпечити необхідну продуктивність. В умовах роботи травильної машини установка такого обладнання небажана.

3. Найбільш прийнятним апаратом у даних умовах варто вважати установку простої перегонки аміачного розчину.

Для перевірки відповідності математичної моделі барботажного десорбера аміаку реального об'єкту виконано експериментальну перевірку моделі на макетній установці. Схема макетної установки показано на рис. 3.7. Як макет барботажного десорбера використано скляний дрексель 3 ємністю 0,5 л, у який при проведенні експерименту заливали 0,45 літра 25% розчину аміаку. Повітря перед подачею в дрексель із розчином аміаку попередньо насичується парами води до досягнення вологості 100 %. Для цього повітря пропускали через аналогічний дрексель (2), заповнений чистою водою. Обидва дрекселі з водою й аміаком термостатували за температури 40°C. Вибір температури термостатування визначали, виходячи з температури травильного розчину в установці травлення – регенерації. Під час експерименту через склянки з водою й аміаком пропускали повітря в кількості 60 л/год. Вимір і підтримка витрати повітря забезпечували за допомогою реометра. Для прокачування повітря через склянки використано струминний вакуум-насос (4). Застосування вакуум-насоса дозволило проводити процес десорбції під розрідженням [193].

Розрідження в системі визначалося глибиною занурення барботажних трубок у склянках з водою й аміаком і не перевищувало 300 мм вод.ст.

Десорбований газоподібний аміак поглинався робочою рідиною насоса й відводився в каналізацію. Через 5-10 хв роботи установки відбувався контроль щільності розчину аміаку за допомогою ареометра.

Швидкість десорбції аміаку розраховували за формулою [49, 108, 261]:

$$G = \frac{(V_H \cdot C_H) - (V_K \cdot C_K)}{\tau}, \text{ г/год} \quad (3.3)$$

де, V_H, V_K – початковий і кінцевий об'єм розчину;

C_H, C_K – початкова й кінцева концентрація аміаку, г/л;

τ – час проведення десорбції, год.

Дослідження залежності швидкості десорбції аміаку від потужності нагрівача й аерації проводили на установці, зображеній на рис. 3.5.

Розчин аміаку заливали в скляну колбу 1 з кип'ятильною трубкою 2, з'єднаних між собою циркуляційною (7) і газовою (8) трубками. Термометри (3) поміщали в колбу й кип'ятильну трубку. Потужність нагрівача (5), встановленого на кип'ятильній трубці, вимірювали й регулювали за допомогою джерела живлення (6), у межах 40-90 Вт. Кип'ятильну трубку 2 з'єднували зі струминним насосом, що створював розрідження 300 мм в. ст. у колбі й кип'ятильній трубці. При аерації повітря надходило в колбу 1 за рахунок розрідження через трубку 4.

У процесі роботи установки

а) вимірювали:

- температури в колбі 1 і кип'ятильній трубці 2,
- концентрацію розчину.

б) вимірювали й регулювали:

- розрідження в установці, рівне 300 мм вод. ст.,
- потужність нагрівача.

Концентрацію аміаку в розчині визначали ареометром. Швидкість десорбції аміаку розраховували за формулою (3.2).

Умови проведення експерименту дозволили встановити, що для поліпшення техніко-економічних показників роботи макета (і реальної установки) необхідна теплоізоляція.

Інерційність включення в роботу макета пристрою регенерації залежно від ступеня виробітку розчину аміаку невелика й не перевищує 3 хв для потужності нагрівача 350 Вт і концентрації аміаку 100 г/л.

На основі виконаних досліджень встановлено основні характеристики макета пристрою регенерації (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Основні характеристики макета пристрою відновлення

Техніко-економічні показники	Одиниця виміру	Значення
Умови проведення випробувань		
Початковий вміст аміаку	г/л	224
Потужність нагрівача	Вт	600
Розрідження	мм пов. ст	300
Результати випробувань		
Кінцевий вміст аміаку	г/л	120
Середня робота по газоподібному аміаку	г/год	350
Питомі витрати електроенергії	(кВт·год)/кг аміаку	1,7

Випробування макета пристрою регенерації дозволили сформулювати технічні вимоги на пристрій хімічної регенерації.

Інертністю включення в роботу вважали час до початку інтенсивного кипіння розчину аміаку в кип'ятильній трубці за температури основної частини розчину + 20 °С. Потужність нагрівача, Вт: 1 – 330; 2 – 460; 3 – 600.

Зважаючи на все викладене вище, виникла можливість викласти технічні вимоги на пристрій хімічного відновлення водних розчинів.

Пристрій хімічного відновлення водних мідно-лужних травильних розчинів призначено для забезпечення підтримки сталості рН розчину при експлуатації останнього в рециклі із процесом електрохімічної регенерації. Пристрій забезпечує коригування травильного розчину аміаком і працює в комплексі з модульними лініями травлення, постаченими установками електрохімічного відновлення. Технічні характеристики слід звести до таких:

- продуктивність за газоподібним аміаком - 2,0 кг/год;
- загальний об'єм розчину аміаку в пристрої - 0,09 м³;
- потужність нагрівача – 2 кВт; режим роботи періодичний, тривалість безперервної роботи пристрою не менш 7 год;
- початкова концентрація розчину аміаку не менш 25 %(мас), кінцева концентрація - не більше 5 %(мас);
- заміна розчину аміаку здійснюється періодично при досягненні температури кипіння розчину 95°C.

3.4. Коригування значень рН та Eh для відновлення розчинів та створення екологічно безпечної технології

Коригування величин рН та Eh. Для коригування величин рН та Eh використовувались прилади: іономір лабораторний И-130М, рН-метр промисловий рН-101П, електрод лабораторний ЭРП-103 (0...100°C, до 0,101МПа, d=8мм., L=130мм), переносні мідносульфатні електроди порівняння типу ЭСМИОН-2П, електрод порівняння ЭСр-10101, перетворювач П-215М промисловий, джерело постійного струму Б5-43, селеновий випрямляч типу ВСА-111Б з випрямленою напругою до 80 В и струмом до 8 А. Для інтенсифікації процесу відновлення водного міднохлоридного травильного розчину проводили відновлення водного міднохлоридного травильного розчину шляхом осадження металічної міді в замкнутій катодній камері при досягненні редокс - потенціалу аноліту +1,100...+1,200 В, а хлор – газ, який

виділяється в анодній камері, направляли в розчин перед подачею його в анодну камеру.

Відпрацьований водний міднохлоридний розчин направлявся в анодну камеру діафрагменного електролізера, де за рахунок продуктів гідролізу хлор – газу, який виділяється на аноді, проходив окиснення одновалентної міді в двовалентну, обробку розчину в анодній камері проводили до досягнення редокс – потенціалу $+1,100...+1,200$ В, при якому забезпечується повне окиснення іонів одновалентної міді. Регулювання редокс – потенціалу аноліту проводилося зміною величини струму, який пропускали через розчин або зміною кількості розчину, який подається в анодну камеру.

Іони міді, котрі накопичуються в катодній камері, виділяються на катоді в вигляді металу. Оскільки катодна камера електролізера виконана замкнутою, то в ній накопичуються гранично можливі концентрації іонів міді, що дозволяє вести процес окиснення міді з високим виходом по струму і інтенсифікувати процес відновлення розчину. Для підтримання високої інтенсифікації процесу досліди проводили при редокс – потенціалі католіту $+0,28...+0,32$ В і щільності струму $7...8$ А/дм².

Відновлений водний травильний розчин повертався в травильну ванну, де змішувався з робочим розчином. Редокс – потенціал робочого розчину підтримували в межах $+0,50...+0,55$ В, а концентрацію одновалентної міді не більше $20...30$ мг/л, що мало забезпечувати високу швидкість травлення.

Безперервне відновлення водного робочого розчину паралельно з процесом технологічної обробки дозволяє забезпечити постійність процесу при одній швидкості обробки і, як наслідок, високу якість друкованих плат. Практичне використання електрохімічного способу відновлення водних травильних розчинів зв'язано з економічними питаннями. Виділена мідь потребує відповідної якості для використання її у вигляді вторинної сировини.

У сучасному виробництві існує спосіб відновлення відпрацьованого розчину травлення виробництва ДП електрохімічною обробкою в бездіафрагменному електролізері, де іони міді осаджують на катоді, після чого

осаджену мідь розчиняють і подають в розчин. Недоліком способу є його складність. Відомий також спосіб електрохімічного відновлення водного хлоридного травильного розчину пропусканням його через катодну камеру діафрагменного електролізера, де видаляється надлишок міді на катоді, а потім – через анодну камеру, де проходить окиснення іонів полівалентних металів (міді і заліза) до вищого ступеня окислення. При цьому процесі редокс-потенціал в анодній камері досягає значень $+0,40...+0,55$ В [193].

Недоліком процесу є низька інтенсивність відновлення травильного розчину, яка пояснюється тим, що осадження металічної міді на катоді в хлоридних розчинах проходить через стадію утворення іонів одновалентної міді. Ці іони виносяться разом з водним розчином в анодну камеру, де відбувається підвищення концентрації іонів одновалентної міді і в результаті чого вони не повністю окиснюються [193, 261, 293].

Для інтенсифікації процесу відновлення водного міднохлоридного травильного розчину нами запропоновано відновлювати водний міднохлоридний травильний розчин осадженням металічної міді в замкнутій катодній камері при досягненні редокс-потенціалу аноліту $+1,1...+1,2$ В, а хлор – газ, який виділяється в анодній камері, направляти в розчин перед поданням його в анодну камеру [193].

Практично спосіб реалізували так. Відпрацьований водний міднохлоридний розчин направляли в анодну камеру діафрагменного електролізера, де відбувається окиснення одновалентної міді в двовалентну, обробку розчину в анодній камері проводили до досягнення редокс – потенціалу $+1,100...+1,200$ В, при якому забезпечується повне окиснення іонів одновалентної міді. Регулювання редокс–потенціалу аноліту здійснювали зміною величини струму, який пропускається через розчин, або зміною кількості розчину, який подається в анодну камеру.

Хлор – газ, виділений з рідкої фази в анодній камері, направлявся в вихідний розчин. подача газу виконувалась за допомогою ежектора:

змішуванням хлор – газу з розчином перед подачею його в анодну камеру, що дозволяє попередньо окиснити основну частину одновалентної міді і зменшити тим самим навантаження на анодну камеру. Крім цього попереднє окиснення підвищує швидкість міграції іонів міді в катодну камеру, так як двовалентна мідь має більш високу рухливість, ніж одновалентна.

Іони міді, які накопичують в катодній камері, виділяють на катоді в вигляді металу. Оскільки катодну камеру електролізера виконано замкнутою, то в ній накопичуються гранично можливі концентрації іонів міді, що дозволяє вести процес окиснення міді з високим виходом за струмом й інтенсифікувати процес відновлення розчину. Підтримання високої інтенсифікації процесу забезпечується при редокс – потенціалі католіту $+0,28..+0,32$ В і щільності струму $7...8$ А/дм² [193].

Відновлений водний травильний розчин повертали в травильну ванну, де змішували з робочим розчином. У результаті змішування редокс – потенціал робочого розчину підтримували в межах $+0,50...+0,55$ В, а концентрацію одновалентної міді не більше $20...30$ мг/л, що забезпечує високу швидкість травлення.

Кількість водного розчину, яку відбирали на відновлення, встановлювали виходячи із необхідності отримання робочого розчину в травильній ванні з вказаними параметрами редокс – потенціалу і концентрації одновалентної міді.

Весь об'єм розчину обробляли спочатку в катодній, а потім в анодній камері діафрагменного електролізера, а за запропонованим нами способом – в анодній камері електролізера обробляли 10 л розчину, який після відновлення змішували з 20 л вихідного розчину.

Для підтвердження викладеного проведено порівнювальні дослідження, склад яких та методика подано далі. Відновленню піддано 30 л відпрацьованого водного травильного розчину такого складу:

двовалентна мідь – 100г/л; соляна кислота – 95г/л; одновалентна мідь – 1,5 г/л;
хлорид натрію – 10 г/л; редокс – потенціал – 0,43 В.

Катодну камеру замкнутого типу заповнювали в початковий момент тим же розчином, який не виводили з неї на впродовж всього часу обробки. Перед поданням в анодну камеру травильний розчин проходив через ежектор, в котрому змішували з хлор – газом, який надходить з анодної камери діафрагменного електролізера. При цьому анод виконано з графіту, катод – з міді, діафрагма – з хлоринової тканини.

Електроліз розчину порівнюваними способами відбувався за таких параметрів:

- сила струму – 400 А;
- катодна щільність струму – 7 А/дм².

Після відновлення розчину за класичним методом концентрація двовалентної міді склала 93,8 г/л, одновалентної міді – 0,2...0,3 г/л, редокс – потенціал +0,540 В. Вихід за струмом склав 66 %.

Після обробки розчину запропонованим методом відновлений розчин мав концентрацію двовалентної міді – 77 г/л, одновалентної міді – 0,02 г/л, редокс – потенціал +1,1 В, вихід за струмом – 93 %.

При змішуванні відпрацьованого розчину з вихідним суміш мала такі параметри:

- концентрація двовалентної міді – 92,3 г/л;
- одновалентної міді – 0,200...0,250 г/л;
- редокс – потенціал +0,550 В.

Під час електролізу запропонованим методом оперативно контролювали редокс – потенціал аноліту і концентрації одновалентної міді в ньому. Результати цього контролю наведено в табл. 3.3 та на рис. 3.7.

Аналіз даних, показаних на графіку (рис. 3.7), дозволяє зробити висновок, що оптимальне значення редокс – потенціалу знаходиться в межах +1,1...+1,2 В.

Зменшення значень редокс – потенціалу призводить до появи одновалентної міді в розчині, а подальше збільшення недоцільно, оскільки

вимагає підвищених витрат енергії на обробку аноліту за незначного зниження концентрації одновалентної міді в розчині.



Рис. 3.7 – Залежність концентрації міді від значень редокс-потенціалу

Результат досягнуто внаслідок того, що виконання катодної камери замкнутою дає змогу концентрувати в католіті іони міді і тим самим інтенсифікувати процес осадження металу на катоді.

Підвищенням редокс – потенціалу в анодній камері до +1,1...+1,2 В замість +0,40...+0,55 В

досягається повне окиснення одновалентної міді до двовалентної [193].

Крім того введення хлору в вихідний розчин дозволяє частково окиснювати мідь (I) до міді (II), що прискорює міграцію іонів міді з анодної камери до катодної за рахунок більш високої рухливості міді (II).

Отже, застосування запропонованого методу зміни редокс-потенціалу дає змогу інтенсифікувати процес відновлення водного розчину за рахунок підвищення виходу міді на катоді за струмом в середньому на 40 %, повного окиснення іонів одновалентної міді в анодній камері і зменшення кількості водного травильного розчину, який подається на відновлення та в 1,2-1,3 рази здешевити процес обробки водних міднохлоридних розчинів.

Дослідження в чотирикамерному діафрагменному електролізері.

Недоліком відомих способів відновлення водних хлоридних травильних розчинів в катодній камері діафрагменного електролізера в тому, що має місце лише часткове відновлення (регенерація) водного розчину.

Існує спосіб електрохімічного відновлення (регенерації) хлоридного травильного розчину, в котрому травильний розчин відновлюється пропусканням його через анодну камеру двокамерного діафрагменного

електролізера, де проходить відновлення травильних якостей розчину, а надлишок міді із анодної камери переноситься в катодну і осідає на катоді. Недоліком такого способу є високі енергозатрати і його складність, оскільки процес ведеться при жорстких режимах електролізу (великі: щільність струму на електродах, об'ємна щільність струму, сила струму), відповідно до чого проходить розігрів електродів і електроліту до температур, при яких необхідно застосовувати системи охолодження [108, 261, 276].

В основу досліджень було поставлено завданням вдосконалення способу відновлення водних хлоридних травильних розчинів додатковим окисненням і збільшенням значення редокс-потенціалу.

Завдання вирішили тим, що відомий в літературі [108, 261, 276] спосіб відновлення водного хлоридного травильного розчину в діафрагменному електролізері доповнили операціями окиснення в додаткових суміжних з катодною і анодною камерами; при цьому травильний розчин подавали в суміжну з катодною камерою, а потім послідовно протиточно в суміжну з анодною і анодну камери з відводом відновленого розчину з анодної камери при досягненні в ній редокс-потенціалу $+(1,1..1,2)$ В.

На рис. 3.8 показано схему електролізера для проведення процесу за запропонованим способом. Результат досягається поданням вхідного травильного розчину в суміжну з катодною камерою, що створює умови для інтенсивного переносу іонів міді в катодну камеру, завдяки чому збільшується вихід за струмом міді на катоді, а тому зменшуються витрати електроенергії на процес відновлення водного хлоридного травильного розчину. В той же час окиснення хлоридного травильного розчину не тільки в анодній, але і в двох суміжних камерах дає змогу окиснити іони одновалентної міді в двовалентні у всьому об'ємі електроліту і тим самим інтенсифікувати перенесення іонів міді в катодну камеру внаслідок більш високої рухливості двовалентної міді в порівнянні з одновалентною, що також сприяє концентруванню міді в катодній камері і зниження її концентрації в анодній камері. Це також зменшує витрати

на окиснення травильного розчину в анодній камері і на осадження надлишку міді на катоді, тобто на процес відновлення. Доведення редокс-потенціалу аноліту до значень $+ (1,1 \dots 1,2)$ В замість значень $+ (0,40 \dots 0,55)$ В дає можливість обробити лише частину відновленого розчину і в подальшому використовувати його як реагент для окиснення останньої частини відновленого розчину до необхідних значень редокс-потенціалу.

При цьому підвищується потенціал аноліту в 2 рази, а витрати електроенергії збільшуються в 1,4...1,5 рази у порівнянні з відомим способом в силу специфіки зміни редокс-потенціалу від витрат енергії.

Здійснення протиточного переходу розчину з камери в камеру дозволяє знизити градієнт концентрації іонів міді в камерах, чим досягається зниження дифузійного перенесення іонів міді в анодну камеру. При проходженні оброблюваного розчину через камери діафрагменного електролізера відбувається його окиснення: в анодній камері – в результаті реакцій на аноді і продуктами гідролізу хлор-газу, а в суміжних з анодною і катодною камерами – тільки продуктами гідролізу хлор-газу виділеного в наделектродний простір анодної камери і транспортуемого в розчин в суміжних з катодною і з анодною камерами. Схему транспортування хлор-газу камерами електролізера під час досліджень показано на рис. 3.9.

Змішування електролітичного хлор – газу з травильним розчином в анодній і двох суміжних камерах діафрагменного електролізера дозволяє інтенсифікувати процес перенесення іонів міді в катодну камеру, оскільки рухливість двухвалентних іонів міді вища, ніж одновалентних. Газоподібний хлор, виділений в наделектродний простір анодної камери трубопроводом транспортується в суміжну з анодною камерою (під рівень), де частково розчиняється, проходячи крізь товщу розчину.

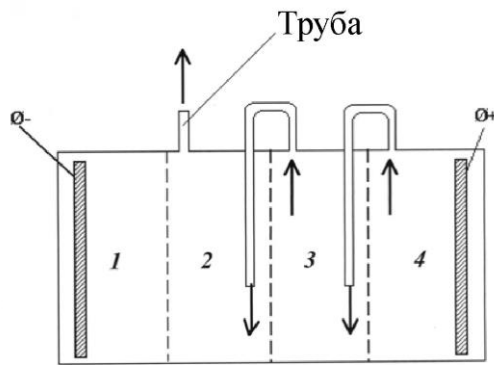


Рис. 3.8 – Схема електролізера для проведення процесу досліджень з відновлення водного хлоридного травильного розчину (стрілками показано напрям руху розчину):

- 1 – катодна камера,
- 2 – суміжна з катодною камера

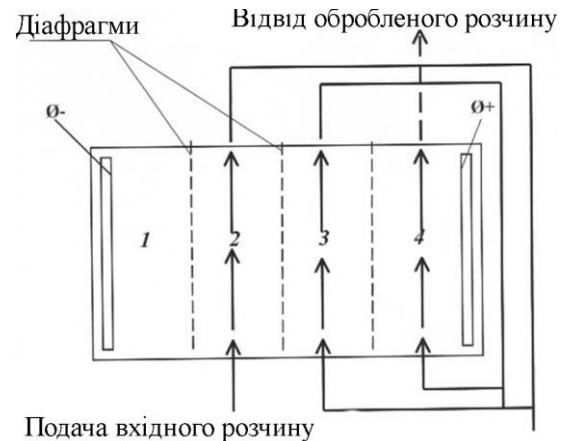


Рис. 3.9 – Схема транспортування хлор-газу по камерах електролізера для проведення досліджень по відновленню хлоридного розчину:

- 3 – суміжна з анодною камера,
- 4 – анодна камера.

Не розчинений в даній камері хлор-газ аналогічно транспортується в суміжну з катодною камеру. Таке транспортування хлор-газу є можливим при створенні необхідних перепадів тиску між камерами електролізера [167]. Наявність додаткових камер та протиточне транспортування розчину з камери в камеру дещо ускладнюють процес. Однак, спосіб спрощує конструкторське оформлення процесу, бо в цьому випадку розчин в процесі електролізу не досягає високих температур, що дозволяє відмовитись від складних систем охолодження розчину. Отже, в катодній камері підтримується висока концентрація іонів міді, що сприяє підвищенню виходу за струмом на катоді, а значить і зниженню енерговитрат на видалення надлишку міді з розчину, а в анодну камеру надходить розчин з мінімальною концентрацією міді, що дозволяє добитися повного окиснення розчину в анодній камері при менших витратах електроенергії. За досягнення значень редокс-потенціалу аноліту $+ (1,1 \dots 1,2) \text{ В}$ оброблений розчин відводиться з анодної камери в ванну травлення, де при змішуванні обробленої в електролізері частини травильного

розчину з залишковою його кількістю досягається повне відновлення водного хлоридного травильного розчину.

Підвищення концентрації міді у катодній камері за запропонованим способом досягається поданням відпрацьованого розчину не тільки в анодну, але й в суміжну з катодною камерою, окисненням розчину не тільки в анодній, але й в інших суміжних камерах, а також здійснення протиточного послідовного перетоку розчину камерами та наявністю суміжних камер.

Для практичного виконання досліджень в чотирикамерному діафрагменному електролізері використано 30 л відпрацьованого травильного водного розчину, що мав такий склад: двовалентна мідь – 100 г/л; соляна кислота – 95 г/л; одновалентна мідь – 15 г/л; хлорид натрію – 10 г/л; редокс-потенціал +0,43 В. За відомим способом весь об'єм розчину обробляли в анодній камері двокамерного діафрагменного електролізера.

За запропонованим способом лише частину розчину (10 л) подавали в суміжну з катодною камерою, а потім пропускали послідовно протитоком через суміжну з анодною і анодну камери. Оброблену частину розчину забирали з анодної камери і змішували з останньою частиною (20 л) розчину, що не обробляли в діафрагменному електролізері. Катодну камеру електролізера виконано не проточною. Перед початком відновлення її заповнювали вихідним травильним розчином, котрий не виводиться з електролізера впродовж декількох циклів відновлення. Анод виконано з графіту, катод з листової міді, діафрагма – з хлоринової тканини.

Електроліз розчину у цих способах виконували при таких параметрах: сила струму 400 А; напруга електролізера 2 В; катодна щільність струму – 700 А/м². Відновлений відомим способом розчин мав в своєму складі: двовалентної міді-95 г/л; одновалентної міді-0,4 г/л; редокс-потенціал +0,55 В. Концентрація міді в катодній камері двокамерного діафрагменного електролізера складала 103 г/л; вихід за струмом металічної міді на катоді склав 80%; витрати електроенергії на регенерацію 1 л розчину – 8 кВт.

Оброблена за запропонованим способом в діафрагменному електролізері частина розчину містить в своєму складі: двовалентної міді – 75 г/л; одновалентної міді – 0,2 г/л; редокс-потенціал – 1,1 В.

Концентрація міді в катодній камері діафрагменного електролізера складала 120 г/л; вихід за струмом металічної міді на катоді склав 98 %. Після змішування частини розчину (10 л), обробленого в електролізері з частиною (20 л), яку не обробляли, отримали регенований розчин, який мав у складі: двохвалентної міді – 90 г/л; одновалентної міді – 0,25 г/л; редокс-потенціал – 0,55 В.

Витрати електроенергії на 1 л відновленого розчину склали 3,2 кВт. Отже, запропонований спосіб підвищує вихід за струмом металічної міді на катоді в середньому на 16 % зменшити енерговитрати на окиснення 1 л хлоридного розчину в 2,5 рази. Запропонований спосіб дозволяє вести процес відновлення при помірних режимах електролізу (щільність струму на електродах, об'ємна щільність струму, сила струму), що значно зменшує розігрів електродів, електроліту і дозволяє відмовитись від системи охолодження. Так, у порівнянні з відомими способами досягається здешевлення процесу внаслідок зниження витрат електроенергії.

Залежність зміни редокс-потенціалу кислого міднохлоридного розчину під час відновленні від витрат струму показано на рис. 3.10.

Щоб отримати порівняльні результати за відомим і запропонованим способами, розчин додатково було піддано електролізу до значень витрат струму 3500 Кл/л. За відомим способом після електролізу католіт містив 103 г/л міді, аноліт – 95,4 г/л. Перепад концентрацій між анодною і катодною камерами складав 7,6 г/л.

За запропонованим способом відновлення розчину при затраті струму в 3500 Кл/л в камерах електролізера встановились такі концентрації міді: катодна камера – 112,6 г/л; суміжна з анодною камера – 96,2 г/л; суміжна з катодною камера – 104,7 г/л анодна камера – 87,9 г/л.

Отже, перепад між суміжними камерами в середньому склав 8,2 г/л.

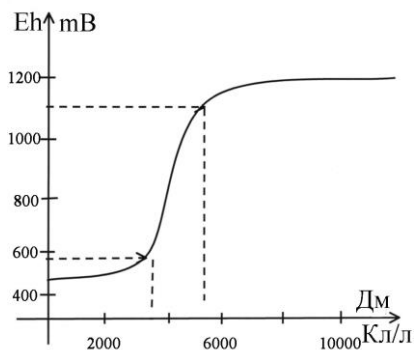


Рис. 3.10 – Залежність зміни редокс-потенціалу кислого міднохлоридного розчину від витрат струму при відновленні

Однак, сумарний ефект від наявності двох суміжних камер такий, що перепад концентрацій між анодною і катодною камерами складає вже 24,7 г/л.

При подальшій електрообробці підвищення концентрації міді у катодній та одночасно її зниження в анодній камерах продовжується, і при значеннях затрат струму в 5500 Кл/л

концентрація в катодній камері складає 120 г/л, а перепад концентрацій між анодною і катодною камерами – 45 г/л.

У результаті на виході з анодної камери електролізера концентрація міді значно менша, що робить можливим (як і у випадку з редокс-потенціалом) використання обробленого так розчину для змішування з його частиною розчину, яка не підлягала обробці.

В результаті змішування 10 л розчину, який пройшов електрообробку (концентрація міді 75 г/л, редокс-потенціал +1,1 В), і 20 л розчину, який не підлягав електрообробці (концентрація міді 101,5 г/л, редокс-потенціал +0,43 В), отримали відновлений розчин з концентрацією міді 90,0 г/л і редокс-потенціалом +1,1 В.

Тобто наявність двох суміжних камер дає змогу добитись вищих концентрацій міді в катодній камері, ніж у випадку двокамерного електролізу, що дозволяє забезпечити кращі характеристики.

3.5. Методика контролювання параметрів технологічного процесу

Прискорення технологічних операцій для автоматизації виробництва та обробки стічних вод можливо тільки оперативними методами контролю. Для цього виконано відповідні дослідження методів товщини покриття плат.

Одним з таких методів вибрано хронопотенціометричний метод. Для досліджень необхідно виконати поляризаційні виміри, які проводили з допомогою потенціостата П-5827М і двокоординатного потенціометра ПДГ 14 - 002.

Олов'яні покриття наносили хімічним методом у розчині, рекомендованим ГОСТ 9.047-75 на мідні зразки поверхнею 1 см², виготовлені з фольги М1 товщиною 50 мкм. Для дослідження використовували реактиви марок “хч” і “чда”, розчини готувалися на дистильованій воді. Електродом порівняння служив насичений хлорсрібний електрод. Товщину покриття δ розраховували за формулою:

$$\delta = \frac{Qq}{S\rho}, \quad (3.5)$$

де, Q – кількість електрики, яка пройшла на розчинення покриття, Кл/см²;

S – площа поверхні зразка, см²; ρ – щільність олова; 7,28 г/см³;

q – електрохімічний еквівалент олова $6,15 \cdot 10^{-4}$ г/Кл,

У цих дослідах на поверхню платинового електрода площею 1,7 см² гальванічно наносили олово зі стандартного розчину за потенціалу –0,5 В (відносно насиченого хлорсрібного електроду (нхсе) впродовж 40...400 с, а потім хронопотенціометрично визначали кількість електрики, яку використано на його розчинення, і розраховували електрохімічний еквівалент. Платиновий електрод з цією метою зважували до і після досліду.

Статистичне опрацювання результатів вимірів, яке проводили визначенням середньої квадратичної помилки окремого виміру (δ) і середньої

квадратичної помилки середнього арифметичного показало, що експериментально знайдене значення електрохімічного еквівалента олова дорівнює $0,000653 \pm 0,000065$ г/Кл.

Оцінено відтворюваність і стійкість обох методів аналізу (вагового і хронопотенціометричного в зазначеному розчині) за допомогою критерію Фішера (F) [291].

Середню квадратичну помилку середнього арифметичного розраховували за формулою:

$$\tau_o = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{q} - q_i)^2}{n(n-1)}} , \quad (3.6)$$

де, q – середнє значення електрохімічного еквівалента;

n – число дослідів.

$$\Delta = \frac{\delta_e - \delta}{\delta_e} \cdot 100\% , \quad (3.7)$$

де, δ_e – товщина покриття, визначена ваговим методом, мкм;

δ – товщина покриття, визначена електрохімічним методом, мкм;

Δ – похибка вимірів, %.

За отриманими результатами будували залежність товщини покриття від анодної щільності струму. Кореляційний зв'язок між вимірюваною товщиною покриття і щільністю струму розчинення олова визначали на основі розрахунків за такими рівняннями:

$$T_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}} \quad T_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n}} \quad r = \frac{\sum x_i \cdot y_i}{n \cdot T_x \cdot T_y} \quad x - \bar{x} = r \cdot \frac{T_x}{T_y} (y - \bar{y}) , \quad (3.8)$$

де, x – товщина покриття, мкм;

y – щільність струму, мА/см²;

T – середнє квадратичне відхилення;

r – коефіцієнт кореляції.

За результатами статистичного аналізу вагового і хронопотенціометричного способів визначення товщини олов'яних покриттів оцінювали можливості кожного способу.

Методи контролю вмісту двовалентної міді в технологічному водному розчині. Оскільки концентрацію міді (II) у розчині електроліту згідно технічних вимог потрібно підтримувати в діапазоні (2,5-6) г/л, то приготовлено серію розчинів, які містять мідь (II) ширше цього діапазону при постійній концентрації інших компонентів. Характеристику розчинів подано у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Характеристика розчинів для контролю вмісту двовалентної міді

Cu ²⁺ , г/л	Sn, г/л	HCl, г/л	CuCl ₂ ·2H ₂ O, г/л	SnCl ₂ ·2H ₂ O, г/л	HCl
2	12,9	60	5,369	25	60
2,5	12,9	60	6,712	25	60
3,7	12,9	60	9,933	25	60
4,5	12,9	60	12,081	25	60
5,65	12,9	60	14,927	25	60
6,00	12,9	60	16,108	25	60
6,5	12,9	60	17,751	25	60

Вихідними речовинами для приготування розчинів служили реагенти CuCl₂·2H₂O марки “хч”, SnCl₂·2H₂O марки “ч” і HCl марки “хч”. Для контролю зміни сполуки в процесі травлення, проводили експеримент із розчинами із приготовленої серії, до відомого в об'ємі яких додавали металеве олово (зважена кількість) і стежили за зменшенням ваги олова, а також за зміною пропущеного розчину.

Електронні спектри світлопоглинання модельних розчинів вивчали в діапазоні 400-750 нм на спектрофотометрі СФ-18, а в діапазоні 200-1100 нм – на однопроменевому спектрофотометрі СФ-46.

Вимір потенціалів електродів проводили щодо хлорсрібного електрода порівняння ЭВЛ-ІМ. Вольтметром із високим вхідним опором слугував рН-метр типу 51-70 польської фірми “Мехатронік”. Вольт-амперні характеристики

знімали в трьохелектродному осередку за допомогою потенціостата П-5827М та реєстрували на двокоординатному самописці ЛКД-4.

Утилізація розчинів. Процес очищення стічних вод (регенерації) від іонів міді та повторне використання водного розчину виконували на установці з використанням процесу металізації.

Дослідження процесу гальванічного міднення в лабораторних умовах для проточних і нерухомих електролітів здійснювали на установці, схему якої зображено на рис. 3.11. Установа містить прямокутну електрохімічну комірку (1) з розмірами 0,05x0,05x0,3 м, виконаної з органічного скла і встановленої на ємності з електролітом (9).

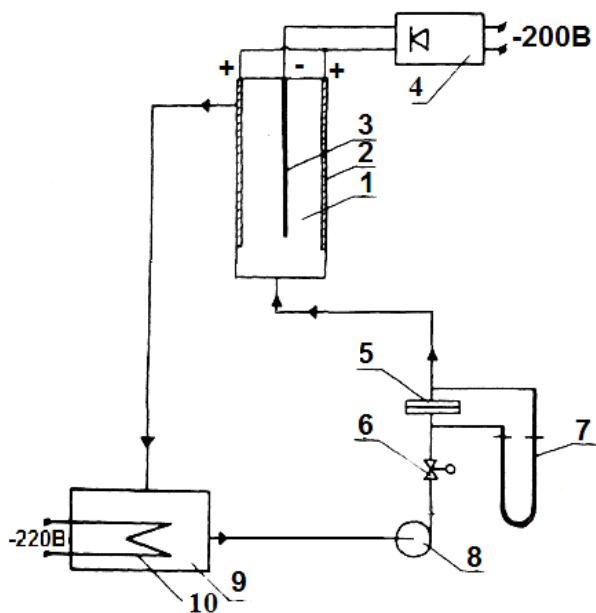


Рис. 3.11 – Схема установки для нанесення гальванічних покриттів в проточних електролітах:

- 1 – електрохімічна комірка;
- 2 – анод; 3 – катод;
- 5 – вимірювальна діафрагма;
- 6 – вентиль;
- 7 – диференціальний манометр;
- 8 – відцентровий насос; 9 – ємність;
- 10 – електричний нагрівник

Ємність (9) облаштовано зануреним відцентровим насосом (8), що забезпечує тиск в системі до $1,5 \cdot 10^5$ Па та витрату електроліту до $6 \text{ м}^3/\text{год}$, з електричним нагрівником (10) з системою терморегулювання. Між виходом насоса (8) і входом в комірку (1) на трубопроводі були встановлені регулюючий вентиль (С) і вимірювальна діафрагма (5), сполучена з диференціальним манометром (7). Електроліт подавали насосом з бака в нижню частину комірки, з виходу якої він самопливом зливався назад в розчинну ємність. Зразок катоду

(3) розмірами 0,05x0,05 м встановлювали у верхній частині комірки по її осі напроти листових анодів з міді марки М1 товщиною 3 мм.

Наявність вхідної ділянки (до зразка) завдовжки 0,25 м дозволяло стабілізувати профіль швидкостей електроліту. Середню швидкість подачі електроліту вимірювали і регулювали за показниками диференціального манометра (7). Електричне живлення комірки в потенціостатичному і гальваностатичному режимах здійснювали за допомогою потенціостатів П-10АМ(4). Задатчиками потенціалу під час імпульсного електролізу слугували програматор ПР і генератор синусоїдальних коливань ГЗ.

Запис струму здійснювали самописцем – потенціометром КСП. Електродом порівняння в потенціостатичних вимірюваннях служив насичений хлорсрібний електрод порівняння. Всі потенціали перераховували згідно водневої шкали потенціалів. Дослідження впливу перемішування електроліту на кінетику міднення виконували також на дискових обертових електродах діаметром 10 мм, виготовлених з міді марки М1 і запресованих у фторопластову оболонку. Розчини готували на дистильованій воді з хімікатів марки “хч” і “чда”. Як підкладки використовували:

- фольгований діелектрик, заздалегідь підготовлений відповідно до галузевого стандарту ОСТ 4 ГО.054.223;
- сіталл, полікор, поліімід з адгезійним електропровідним підшаром хрому.

Середню товщину осілої міді визначали ваговим методом.

Контролювали якість гальванічних покриттів у відповідності з ГОСТ 9.302-79 [109] за такими основними показниками: зовнішній вигляд, товщина, пористість, міцність зчеплення, захисні та спеціальні властивості.

Фізико-механічні властивості електролітичних покриттів досліджували методом металографії, вимірюванням крайового кута змочування, методами гнучкого катода, гойдаючого маятника і растрової електронної мікроскопії, вимірюванням мікрошорсткості.

Дослідження морфології поверхні. Зразки гальванічної осілої міді аналізували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на мікроскопі марки REM. Електронна мікроскопія виявилася зручним методом дослідження морфології покриття, яка дає змогу здійснити прямий огляд поверхні.

Зображення мідного покриття у растрі вторинних електронів дає змогу одержати об'ємне уявлення про поверхню: в даному випадку, як і при візуальному нагляді, западини виглядають темними, а виступи відкидають тіні. Велика глибина різкості дає можливість чітко проглянути морфологію граней і ребер конгломератів зерен, розташованих в різних площинах по відношенню один до одного. Інша важлива особливість зображення, одержуваного на REM – що всі ребра, вершини і виступи на поверхні виглядають на екрані яскравішими. Все це полегшує порівняння структур покриттів, одержаних з різних електролітів і в різних режимах.

Для режиму нетривалого електролізу, використовували режим U -модуляції. Під час U -модуляції пучок на екрані відхиляється у вертикальному напрямі (U) від нульового положення на значення, пропорційне інтенсивності сигналу. Вертикальне відхилення є функцією як розташування на растрі, так і інтенсивності сигналу, що дозволяє знайти малі рівні контрасту.

Дослідження гальванічного покриття на REM дозволяють визначити характер взаємного розташування і значення конгломератів зерен, нерегулярність розташування і розміри пор, форму вершин виступів,

тощо залежно від електроліту і режиму гальванічного міднення, що використовується.

Дослідження тонкої структури гальванічної міді. Дослідження текстури мідних покриттів проводили методом металографічного травлення. Для виявлення фігур травлення, використовували розчин, склад якого представлено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Розчин виявлення фігур травлення

1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	2. HCl , мл	3. H_2O (дистилят), мл
5	30	100

Час травлення – 2,5...3 хв. Картину травлення спостерігали за допомогою оптичного мікроскопа ММУ із збільшенням в 370 разів і растрового електронного мікроскопа РЕМ.

Для пояснення результатів експерименту застосовували модель дислокації утворення фігур травлення, згідно якої утворення ямок травлення обумовлено різною швидкістю видалення атомів з поверхні матриці і з локальної ділянки в околиці точки виходу дислокації на поверхню. Цю відмінність зумовлено появою дислокації в кристалічній сітці.

Поблизу дислокації існує поле пружних спотворень кристалічних решіток, що призводить до надлишку вільної поверхневої енергії. Внаслідок цього при хімічному травленні переважно віддаляються атоми в області дислокації і в результаті на місці дислокації формується ямка травлення.

Основна теза теорії кристалографії полягає в тому, що процес зростання кристала і процес його розчинення мають загальну фізичну основу і, внаслідок цього, є взаємно зворотним. Отже, за фігурами травлення можна судити про переважне зростання кристалів гальванічної міді в різних режимах.

Досліджували також дані щодо густини дислокацій у кристалах міді. Звичайно густину дислокацій визначають за допомогою оптичного

мікроскопа. Для визначення густини дислокацій використовували дані досліджень як з використанням растрової електронної мікроскопії, так і оптичної техніки.

Густина дислокацій – це величина, відповідна числу ліній дислокацій, які перетинають площу розміром 1 см^2 , перпендикулярну лініям дислокації. Густину дислокацій обчислювали за даними про кількість ямок травлення за формулою:

$$\rho = \frac{n}{S_{\text{дії}}} \text{ см}^{-2}, \quad (3.9)$$

де, n – кількість ямок травлення;

$S_{\text{дії}}$ – площа поверхні ідеально гладкої підкладки; $S_{\text{дії}}$ визначали із співвідношення Венцеля ($S_{\text{дії}} = r \cdot S_{\text{зразка}}$)

$$r = \frac{\cos Q_2}{\cos Q_0}, \quad (3.10)$$

де, Q_2 – фактичний крайній кут змочування рідини на досліджуваній поверхні;

Q_0 – крайній кут змочування рідини на гладкій ($\Delta 14$ класу чистоти обробки) підкладці, металізованій вакуумним напиленням металом тієї ж хімічної природи, що і при гальванічному покритті.

Виявлення мікроструктури мідних покриттів методом травлення металографічних шліфів. Зразки ДП поміщали у форму, змащену вазеліном, заливали епоксидною смолою, що твердне за кімнатної температури впродовж 24 год. Шліфування проводили шліфувальними шкірками і алмазними пастами. Готовність шліфа контролювали на оптичному мікроскопі. Для виявлення мікроструктури використовували травильний розчин складу: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 10%-ий розчин – 4 частини + H_2O_2 – 3%-ий розчин – 1 частина.

Досліджуваний зразок поміщали на предметний столик і вимірювали крайовий кут змочування на межі розділу діелектрик – повітря–крапля дистильованої води постійного об'єму (вважаючи краплю

сферичною). Краплю рідини наносили за допомогою хроматографічного шприца об'ємом 10 мкл. На екрані одержували збільшене зображення цієї краплі.

Якщо провести дотичну в точці зіткнення трьох фаз, то одержимо певний кут Q , який називають рівноважним крайовим кутом змочування.

Для проведення практичних розрахунків користувалися таким прийомом: на проекції вимірювали основу краплі “ a ”, висоту краплі “ e ” і обчислювали рівноважний краєвий кут змочування.

$$Q = 2 \arctg\left(\frac{2e}{a}\right) \quad (3.11)$$

Визначення мікросорсткості покриття. Для вимірювання сорсткості поверхні використовували профілограф моделі 201. Прилади такого роду обходять поверхню механічним голчатим щупом, коливання якого після оптичного збільшення або електронного посилення є мірою сорсткості. Профілограми одержували при вертикальному збільшенні $\times 1000$ і швидкості руху стрічки 80 мм/хв. За даними профілограми визначено параметри R_a і R_z (ГОСТ 2789-73). Висоту нерівностей профілю визначали за десятьма точками R_z – сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю і глибин п'яти найбільших западин профілю в межах базової довжини

$$R_z = \frac{\sum_1^5 |y_{pi}| + \sum_1^5 |y_{vi}|}{5}, \quad (3.12)$$

де, y_{pi} – висота i -го найбільшого виступу профілю,

y_{vi} – глибина i -ої найбільшої западини профілю.

Середнє арифметичне відхилення профілю R_a – середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини.

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |y(x)| dx \quad (3.13)$$

Знаходження коефіцієнта розростання осаду. Коефіцієнт розростання осаду визначали оптичним методом вимірюючи ширину провідника до і після покриття гальванічною міддю завтовшки 15 мкм. Товщину металевого покриття вимірювали оптичним методом за величиною уступу, утвореного краєм покриття підкладкою на мікроскопі МИС-П.

Коефіцієнт розростання розраховували за формулою:

$$K_h = \frac{\Delta d}{2b}, \quad (3.14)$$

де, $\Delta d = d_2 - d_1$, d_2 – ширина провідника після покриття, мкм;

d_1 – ширина провідника до покриття, мкм;

b – товщина покриття, мкм.

Коефіціє розростання показав величину в межах 0,47-0,88.

Визначення внутрішніх напруг. Внутрішні напруги визначали методом гнучкого катода. Як катод брали тонку металеву пластину завдовжки в декілька сантиметрів, яку нерухомо закріплювали у верхній частині, тоді як її нижній кінець вільно переміщали. Катод із сторони, протилежної аноду, покривали тонким шаром ізолювального лаку для того, щоб метал осідав тільки на одній стороні. З осадженням металу під дією внутрішніх напруг, що виникають в осаді, відбувається вигин катодної пластинки, значення якого змінюється у залежності від зміни внутрішніх напруг.

Для точного визначення значення вигину відлік проводили за допомогою горизонтального мікроскопа з мікрометричною шкалою. Значення внутрішніх напруг розраховували за формулою:

$$\sigma = \frac{E \cdot d^2 \cdot \Delta}{3 \cdot \ell^2 \cdot h} \text{ (кг / см}^2\text{)}, \quad (3.15)$$

де, E – модуль пружності матеріалу катода, кг/см²;

d – товщина катода, см;

Δ – відхилення катода, см;

h – товщина покриву, см.

Для визначення твердості гальванічних осадів використано метод маятника [109]. Твердість (H) розраховували за формулою:

$$H = \frac{1}{\left(\frac{d \ln A}{dt}\right)}, \quad (3.16)$$

де, H – твердість;

$d \ln A / dt$ – логарифмічний декремент загасання коливань;

A – амплітуда коливань; t – час.

Твердість відповідала 3 од за шкалою Мооса (методом надряпування).

Дослідження катодного осадження міді з сірчаноокислих розчинів.

Катодне осадження міді вивчали в проточному гальванічному осередку, описаному вище (рис. 2.7), за середніх швидкостях перебігу електроліту 0,05...0,44 м/с, що відповідало областям ламінованого і перехідного режимів руху ($Re=971-8545$). У всіх експериментах використовували електроліт складу, моль/л: $CuSO_4-1$, $H_2SO_4-0,5$. Його кінематичну в'язкість виміряли за допомогою капілярного віскозиметра ВНЖ з діаметром капіляра 0,56 мм, вона дорівнювала $1,67 \cdot 10^{-6}$ м²/с; коефіцієнт дифузії іонів міді (II) приймали рівним $0,91 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Еквівалентний діаметр каналу осередку (з розрахунку на половину її ширини) складав 0,0324 м. Як контрольні служили досліди з осадження міді в нерухомих розчинах, тобто за умов природної конвекції.

Криві залежності твердості від потенціалу при відповідному підборі масштабу майже повністю поєднуються з кривими залежності роботи утворення поверхні від потенціалу, одержаними електрокапілярними вимірюваннями. Отже, метод твердості дає можливість знаходити потенціали нульових зарядів (п.н.з) твердих електродів і спостерігати їх зміни залежно від міді, над якою проводились експерименти (досліджували на мікроскопі марки МИМ-7 із фотографуванням).

Дослідження виділеної міді під час відновлення водних розчинів.

При цьому випробуванні використовували електроди з нержавіючої сталі марки 08X17TM за ГОСТ5582-75. Щільність струму на електродах складала 15...25 А/дм². Одержання необхідної шорсткості поверхні досягалося механічною обробкою. Вимір середнього арифметичного значення шорсткості *Ra* електродів проводили контактним способом профілометром моделі 283 за ГОСТ 19300-86.

Оцінювання якості осадженої міді визначали проведенням мікроструктурних досліджень. Від осадженої пластини відрізали дві пластинки розміром 10×10 мм і заливали епоксидною смолою.

Мікроструктуру досліджували на двох шліфах – поздовжньому та поперечному, що вирізані з різних, найхарактерніших, частин досліджуваної пластини. Зразки, одержані у вигляді паралелепіпедів розміром (10×10×20) мм, є зручними для подальшої обробки та досліджень. Поверхню мікрошліфів піддавали ручному шліфуванню на шліфувальній шкурці з поступовим переходом від паперу з зернистістю від 125 до 20 мкм до мікронної зернистості (від 28 до 3,5 мкм) для повного видалення рисок. Полірування проводили механічним способом з використанням алмазних паст на полірувальному металевому диску, обтягнутому фетром. Фетр змочували тонким полірувальним порошком оксиду хрому. Дослідження поверхні мікрошліфів безпосередньо після полірування дозволило виявити на світлому полі темні ділянки пор. Для виявлення повної картини мікроструктури зразки піддавали травленню. Перед травленням поверхню зразків знежирювали спиртом, занурювали в реактив, що мав такий склад: перекис водню (H₂O₂) та водний розчин аміаку (NH₃) на декілька хвилин. Мікроструктуру осадженої міді досліджували на мікроскопі марки МИМ-7.

Металізація плат. Дослідження проводили під час моделювання процесу електроосадження міді з водного розчину сірчаноокисло, борофтористоводневого, пірофосфатного і етилендіамінового електролітів. Ванну для електролітичної металізації друкованої плати (ДП) для проведення

розрахунків з метою вивчення розподілу струму на поверхні ДП моделювали двомірною електролітичною коміркою, що імітує горизонтальний перетин плати. Відрізки катода плоскої шийки моделювали електропровідні ділянки плати. Товщину і рівномірність розподілу осаду на поверхні і за глибиною отворів ДП визначали за допомогою шліфів. Виміри товщини покриття по поверхні ДП проводилися таким чином. Для отримання шліфа ДП розбивали на дев'ять областей (вісім в щільній частині плати, одна – в розрядженій), які відповідали дев'яти відрізкам катода модельній комірці. В кожній області визначали усереднену товщину покриття.

Експеримент проводили з ДП завтовшки 1,6 мм з отворами діаметром 0,8 мм. Електропровідна поверхня плати складалася з контактних майданчиків, провідників і циліндричних отворів. На стінці отворів заздалегідь хімічним шляхом наносили шар міді завтовшки 2...3 мкм. Зразки плати покривали осадом в сірчанокиислому електроліті впродовж 60 хв. Товщина і рівномірність осаду на поверхні і отворах ДП визначали за допомогою шліфів.

3.6. Контролювання параметрів технологічного процесу для зменшення скидів травильних розчинів в навколишнє середовище

Крім досліджень окремих критичних питань технологічного процесу для створення автоматизованого обладнання, яке не має негативного впливу на НПС, важливо мати надійні методи контролю покриття плат оловом. На жаль, нині відсутні сучасні, надійні та в той же час швидкі методи, які слід використати в автоматизованому виробництві [242].

Дослідження та розробка параметрів процесу покриття оловом в лініях з водними розчинами. Для захисту доріжок ДП та для кращої можливості паяння в промисловості звичайно застосовують олово, яке зберігає при цьому властивості до захисту та паяння навіть після довгого зберігання, особливо, якщо це олово леговане вісмутом в незначній кількості (0,3...5 %)

[84-87].

У той же час для визначення товщини металевого покриття у цехах з виробництва ДП і в гальванічних виробництвах практично єдиним методом є краплинний, рекомендований ГОСТ 9.302-88 “Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля”.

Мінімальна товщина покриття, що може бути виміряна краплинним методом, складає 0,265 мкм. Це значно обмежує його можливості при вимірі товщини олов'яних покриттів, нанесених хімічно, тому що їх товщини рідко перевищують 1,0-1,5 мкм. Відносна похибка методу при цьому складає до $\pm 30\%$. Крім того, краплинний метод виміру товщини металевих покриттів не використовують для контролю в системах автоматизованого виробництва та управління технологічним процесом. А це є дуже важливим під час виготовлення ДП з відновленням та повторним використанням водних розчинів, де необхідні швидкі та надійні методи визначення характеристик.

Зваживши на вищевказане та на відсутність досліджень в цьому напрямку як в Україні, так і за її межами, розглянуто всі можливі варіанти, що прискорюють технологічні операції. Виявилось, що перспективними в цьому відношенні можуть бути електрохімічні методи (електрохімічні методи визначення товщини металевих покриттів – хронопотенціометрія, хроновольтамперометрія, хроноамперометрія), які у ряді випадків можуть конкурувати з традиційними хімічними методами і мають високу точність та придатні для використання в системах автоматичного керування. Тому в даній роботі виконано дослідження та запропоновано методику хроновольтамперометричного та хроноамперометричного виміру товщини олов'яних покриттів на міді [49, 72, 78, 85].

Хронопотенціометричний метод. Поляризаційні виміри проводили з допомогою потенціостата П-5827М і двухкоординатного потенціометра ПДП4-002. Кількість електрики визначали за довжиною потенціальної затримки на φ -й кривій.

Анодні гальваностатичні криві окиснювання олова знімали в розчинах сірчаної кислоти, хлористого натрію, підкисленого соляною кислотою. У кожному з них залежності мали по дві чіткі потенційні затримки. Потенціал початку першої затримки коливався в залежності від складу розчину і застосовуваної щільності струму в інтервалі $-0,4 + -0,27$ В, другий для хлоридних кислих і нейтральних розчинів був близький до $0,00$ В, а в розчині сірчаної кислоти складав приблизно $+0,2$ В.

Візуально встановлено, що першу потенційну затримку обумовлено розчиненням олов'яного покриття, потенціал другої затримки близький до стандартних потенціалів окиснення міді до двох і одновалентного стану. Відповідність першої площадки на φ -й кривих процесу розчинення олова підтверджувалося хронопотенціометричними вимірюваннями на попередньо лужених, гальванічних платинових електродах, для яких спостерігалася тільки перша затримка потенціалу, а потім слідував його стрибок до потенціалу початку виділення кисню чи хлору. Тому для розрахунків використовували тільки першу затримку потенціалу. Так як анодне розчинення олова може протікати до двох і чотиривалентного станів, попередньо був експериментально визначали його електрохімічний еквівалент у реакції і зрівняний з теоретичним значенням [108].

У цих дослідах на поверхню платинового електрода площею $1,7$ см² гальванічно наносили олово зі стандартного розчину при потенціалі $-0,5$ В (нхсэ) протягом $40 \dots 400$ с, а потім хронопотенціометрично визначали кількість електрики, яка пішла на його розчинення, і розраховували електрохімічний еквівалент. Платиновий електрод з цією метою зважували до і після досліду. Результати вимірів подано в табл. 3.6.

Статистична обробка результатів вимірів полягає у розрахунку середньої квадратичної помилки окремого виміру (δ) і середньої квадратичної помилки середнього арифметичного показала, що експериментально знайдене значення електрохімічного еквівалента олова дорівнює $0,000653 \pm 0,0000065$ г/Кл.

Це практично цілком відповідає його теоретичному значенню 0,000615 г/Кл і показує, що у даних умовах олово анодно розчиняється з 100 % виходом по струму з утворенням іонів Sn^{2+} .

З метою вибору складу розчину для електрохімічного виміру товщини олов'яних покриттів на мідній фользі оцінювали похибки вимірів по десятих рівнобіжних вимірах, результати яких представлені в табл. 3.7. Еталонним методом при цьому служив ваговий метод [85].

Як видно з наведених результатів, дисперсія середнього арифметичних була мінімальною в розчині сірчаної кислоти і складала $\pm 0,0214$ мкм, але й в інших електролітах її значення були не набагато вище, і не перевищували $\pm 0,04$ мкм. Таким чином, було встановлено, що з погляду відтворюваності результатів вимірів усі досліджувані розчини є рівноцінними.

Таблиця 3.6 – Експериментальне визначення електрохімічного еквівалента олова при його анодному окисненні в розчині 80 г/л/NaCl+16 мл/л HCl при щільності струму 20 мА/см²

Маса металу покриття, кг	Час розчинення, с	Кількість електрики, Кл/см ²	Електрохімічний еквівалент q , г/Кл
3,7	168	3360	0,00064775
1,5	84	1680	0,00052520
4,3	185	3700	0,00068362
1,85	82	1640	0,00066355
2,7	123	2460	0,00064562
1,15	47	940	0,00071964
2,1	107	2140	0,00057230
1,0	58	1160	0,00050710
5,3	230	460	0,00067774
6,75	340	6800	0,00058390
0,3	16,3	326	0,00054132

Однак, за абсолютним значенням результати, отримані в розчині сірчаної кислоти і у нейтральному розчині хлористого натрію були значно занижені у порівнянні з ваговим методом. Вони краще збігалися з останнім результатом вимірів у розчині NaCl, котрий підкислений соляною кислотою. Для них відхилення значень товщин не перевищували 2,2%. Тому електроліт, що містить 80 г/л NaCl і 16 мл/л HCl, досліджено докладніше. Оцінювання відтворюваності і стійкості обох методів аналізу (вагового і хронопотенціометричного в зазначеному розчині) виконано за допомогою критерію Фішера (F) [193]. Вона показала, що значення критерію F , обчислене з експериментальних даних, дорівнює 1,197, що значно менше табличного значення $F=3,44$ для рівня значимості $\alpha=0,5$. Це підтверджує рівноцінність обох методів у відношенні стійкості і відтворюваності і дозволяє остаточно прийняти для подальших досліджень кислий розчин хлористого натрію зазначеного складу.

Таблиця 3.7 – Результати оцінки похибки хронопотенціометричного виміру товщини олов'яних покриттів при щільності струму 20 мА/см²

Спосіб, розчин	Концентрація	$\delta \pm \delta_0$, мкм	Δ , %
Ваговий		0,232±0,026	---
Хронопотенціометричний	1	0,156±0,0214	-32,8
Хронопотенціометричний	80 г/л	0,212±0,034	-8,6
Хронопотенціометричний	80 г/л+16 мл/л	0,227±0,023	-2,2

Середню квадратичну помилку середнього арифметичного розраховували за формулами (3.6–3.7).

Залежність товщини покриття від анодної щільності струму, не дозволяє зробити однозначних висновків про взаємозв'язок між цими параметрами через значний розкид експериментальних даних.

Останній міг бути викликаний дійсним розкидом товщини покриття, що залежить від умов осадження олова, а також похибками методу аналізу. Тому була зроблена спроба встановити кореляційний зв'язок між вимірюваною товщиною покриття і щільністю струму розчинення олова. Розрахунок проводили за рівняннями (3.8):

У результаті розрахунку були отримані такі чисельні значення:

$T_x=0,022361$; $T_y=4,5096$; $r=0,014695$, за якими обчислено рівняння регресії:

$$\delta = 0,3188 + 0,000073 j . \quad (3.17)$$

Як впливає з чисельного значення коефіцієнта кореляції і рівняння (3.17) точність визначень товщини олов'яного покриття практично не залежить від застосовуваної щільності струму в інтервалі $8,0 \dots 26,0$ mA/cm^2 , що є зручним для практики, тому що не вимагає дорогого і складного устаткування для підтримання визначеної щільності струму. Аналогічні результати отримано для випадку олов'яних покриттів меншої товщини.

При використанні методів хроновольтамперометрії виконано дослідження, які дозволили мати уявлення про певні процеси [108].

Поляризаційні виміри проводили з допомогою двухкоординатного потенціометра ПДГ14-002 та потенціостата П-5827М. Олов'яні покриття наносили хімічним методом у розчині, рекомендованому ГОСТ 9.047-75 на мідні зразки поверхнею 1 cm^2 , виготовлені з фольги М1 товщиною 50 мкм.

Для дослідження використовували реактиви марок "хч" і "чда". Розчини готували на дистильованій воді. Електродом порівняння служив насичений хлорсрібний електрод.

Так, анодні потенціодинамічні криві, зняті на попередньо луджених мідних зразках, мали два чітко виражених максимуми струму, розділених областю повної пасивації електрода. Перший підйом струму спостерігали при потенціалах більш позитивних $-0,45 \text{ В}$. Початок другого підйому струму відповідав потенціалу $-0,1 \text{ В}$. Для ідентифікації максимумів струму в тих же умовах були зняті поляризаційні

криві на монолітному олов'яному і мідному електродах при $U=20$ мВ/с (20°C). При цих дослідженнях розчин відповідав складу – 80 г/л NaCl + 16 мл/л HCl.

Таблиця 3.8 – Результати статистичного аналізу вагового і хронопотенціометричного способів визначення товщини олов'яних покриттів

Ваговий метод			Хронопотенціометричний метод		
δ_i , мкм	δ , мкм	T^2	δ_i , мкм	δ , мкм	T^2
0,935	0,857±0,017	0,00259	0,893	0,817±0,019	0,00310
0,793			0,776		
0,805			0,728		
0,827			0,765		
0,843			0,808		
0,898			0,871		
0,923			0,878		
0,831			0,817		
0,856			0,821		

Поляризаційна залежність, знята на мідному електроді практично цілком збігалася з другим піком струму, отриманому на лудженому мідному зразку. З цього зроблений висновок про те, що природу другого максимуму струму обумовлено окиснюванням металеві міді до одновалентного стану, з переходом її в хлоридні комплекси виду CuCl_2^- . Монолітне олово у всій дослідженій області потенціалів розчиняли без будь-яких кінетичних спадів (рис. 3.12–3.14), на відповідній поляризаційній кривій площа пасивації електроду була відсутньою.

Запропоновано методику хронопотенціометричного виміру товщини олов'яних покриттів на міді, яку засновано на визначенні питомої кількості електрики, яку витрачено на розчинення металу покриття.

Подібну розбіжність у характері поляризаційних кривих викликано не пасивацією електроду, а повним розчиненням олов'яного покриття на попередньо луджених зразках до досягнення потенціалу початку розчинення міді.

Таблиця 3.9 – Розрахунок коефіцієнта кореляції

x_i	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$	y_i	$y_i - \bar{y}_i$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$	$x_i * y_i$
0,32	0,00	0,0000	8,5	-7,473	55,8457	0,00000
0,31	-0,01	0,0001	8,5	-7,473	55,8457	0,07473
0,29	-0,03	0,0009	10,6	-5,343	28,5476	0,16029
0,34	0,02	0,0004	12,1	-3,833	14,6919	-0,07665
0,36	0,04	0,0016	12,7	-3,223	10,3877	-0,12892
0,34	0,02	0,0004	12,7	-3,223	10,3877	-0,06446
0,33	0,01	0,0001	12,7	-3,223	10,3877	-0,03223
0,33	0,01	0,0001	12,7	-3,223	10,3877	-0,03223
0,28	-0,04	0,0016	13,08	-2,983	8,3684	0,11572
0,35	0,03	0,0009	14,08	-1,793	3,2148	-0,05379
0,35	0,01	0,0001	15,45	-0,523	0,2735	-0,00523
0,28	0,04	0,0016	15,5	-0,523	0,2735	0,02092
0,32	0,00	0,0000	17,7	1,737	3,0172	0,00000
Ср.0,32		0,0005	15,973		20,3374	0,001482

Тому питома кількість електрики, яка пішла на розчинення олова, пропорційна площині під першим піком струму на кривих (поляризаційних залежностях) та повинна визначатися масою і відповідно товщиною покриття.

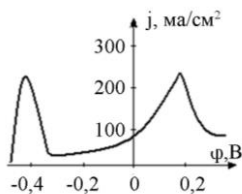


Рис. 3.12 – Анодна поляризаційна крива (електрод з міді покритої оловом)

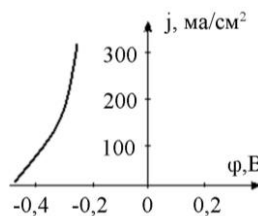


Рис. 3.13 – Анодна поляризаційна крива (електрод з олова)

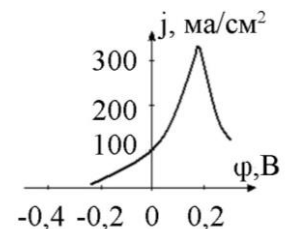


Рис. 3.14 – Анодна поляризаційна крива (електрод з міді)

Виміри залежності щільності струму розчинення олова від часу за різних швидкостей розгорнення потенціалу показали, що зі збільшенням швидкості розгорнення висота піка струму зростала, тривалість його знижувалася, а площі, обмежені кривою зберігалися приблизно постійними.

Для більш чіткого встановлення взаємозв'язку повноти розчинення олова зі швидкістю розгорнення потенціалу проведено кореляційний аналіз за допомогою рівнянь:

$$\tau_x = \sqrt{\frac{\sum x^2_i}{n}} \quad (3.18) \quad \tau_y = \sqrt{\frac{\sum y^2_i}{n}} \quad (3.19) \quad r = \frac{\sum x_j \cdot y_j}{n \cdot \tau_x \cdot \tau_y} \quad (3.20) \quad x - \bar{x} = r \frac{\tau_x}{\tau_y} (y - \bar{y}), \quad (3.21)$$

де, x – товщина покриття, мкм;

y – швидкість розгорнення потенціалу, мВ/с;

τ_x, τ_y – середнє квадратичне відхилення;

r – коефіцієнт кореляції.

Отримано такі значення величин: $\tau_x = 0,004965$; $r = 0,6358$; $\tau_y = 27,5$.

Коефіцієнт кореляції (0,6358) вказує на деяку залежність повноти фіксації олова від швидкості розгорнення потенціалу. Залежність густини струму розчинення олова від часу при різних швидкостях розгортки потенціалу має такий вигляд:

$$\delta = 0,00235 + 1,155 \cdot 10^{-4} \cdot U \quad (3.22)$$

З рівняння випливає, що в діапазоні швидкостей розгорнення потенціалу від 5 до 80 мВ/с результати вимірів практично не залежать від обраної швидкості розгорнення. Вільний член у рівнянні очевидно визначають умови попереднього лудження зразка оловом і справедливий в даному випадку [133, 316].

Узагальнені експериментальні дані залежності середньої товщини олов'яного покриття від швидкості розгорнення потенціалу (15 дослідів) представлені в табл. 3.8.

Залежність визначеної товщини покриття від швидкості розгорнення потенціалу представляється прямолінійною залежністю, звідки видно, що

результати дослідів і розрахунків цілком збігаються. Середня товщина покриття складає величину 0,105 мкм.

Отже, хроновольтамперометрія може визначатися як метод визначення товщини олов'яних покриттів.

Таблиця 3.10 – Залежності середньої товщини олов'яного покриття від швидкості розгорнення потенціалу (δ , мкм; U, мВ/с)

U, мВ/с	80	40	20	10	5
δ , мкм	0,09773	0,09839	0,09529	0,09270	0,09705
	0,10231	0,10539	0,09326	0,08870	0,09733
	0,11911	0,11905	0,10026	0,10590	0,11489
Ср.	0,10638	0,10761	0,096627	0,09576	0,10309

Однак, умови виміру повинні бути підібрані так, щоб олово розчинялося цілком до досягнення потенціалу початку розчинення матеріалу підкладки.

Останнє може створити значні труднощі під час визначення відносно великих товщин покриття та призвести до помилок при вимірюваннях. Вказане заставляє подумати про інші дослідження, які б могли бути застосовані в автоматичних лініях. Одним з таких може стати хроноамперометрія.

Метод хроноамперометрії, тобто метод накладання на досліджуваний зразок постійного потенціалу та реєстрації струму розчинення олова в часі, не має недоліків присутніх для хроновольтамперометрії, тому що потенціал розчинення є постійним і може бути вибраний в області значень, в яких можливі тільки реакції розчинення олова. Тому виходячи з аналізу поляризаційних кривих досліджено область потенціалів від $-0,45$ до $-0,25$ В.

Залежності зміни струму розчинення від часу в умовах накладення на зразок постійного потенціалу показано на рис. 3.15–3.18. В області негативних потенціалів, коли швидкості розчинення олова незначні, криві мали площадки, довжина яких залежала від товщини покриття. Після закінчення розчинення

олова струм знижувався практично до нуля. Зі зміною потенціалу розчинення в позитивну сторону площадка струму переходила в максимум, висота якого зростала, а тривалість знижувалася.

Однак, результати виміру товщини покриття у залежності від потенціалу розчинення, значно відрізнялися. Рівняння регресії $\delta = f(\varphi)$, дозволяє стверджувати, що точність визначення товщини покриття значно залежить від потенціалу його розчинення.

$$\delta = 0,049985 - 3,398 \cdot 10^{-4} \cdot \varphi \quad (3.16)$$

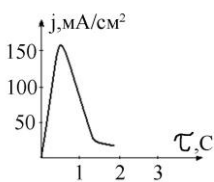


Рис. 3.15 –

Залежність
густини струму
розчинення при
потенціалі -0,25 В

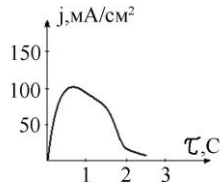


Рис. 3.16 –

Залежність
густини струму
розчинення при
потенціалі -0,3 В

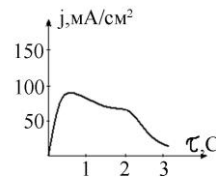


Рис. 3.17 –

Залежність
густини струму
розчинення при
потенціалі -0,35 В

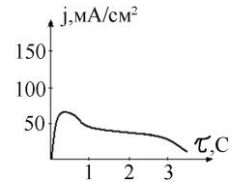


Рис. 3.18 –

Залежність
густини струму
розчинення при
потенціалі -0,4 В

Середні квадратичні відхилення і коефіцієнт кореляції відповідно дорівнювали: $\tau_y = 57,48$; $\tau_x = 0,0335$, $r = -0,0588$. Експериментальні дані залежності товщини олов'яного покриття від потенціалів розчинення та визначені ваговим методом значно відрізнялися.

Причому, в умовах накладання потенціалу, близького до потенціалу початку розчинення олова, результати значень вимірювання значно завищені, а в області додатніх потенціалів видно їх заниження. Це значно затрудняє визначення товщини покриття.

Проведені досліді показали можливість використання електрохімічних методів для визначення товщини олов'яних покриттів на мідній основі.

До їх недоліків слід віднести залежність точності вимірювання від потенціалу у випадку хроноамперометрії і проблематичність використання хроновольтамперометрії для аналізу товстих покриттів (більше 5-6 мкм).

Універсальнішим і вільним від вказаних недоліків є хронопотенціометричний метод аналізу, який може успішно використовуватися в лабораторних умовах з використанням серійної апаратури.

Виконані раніше дослідження хронопотенціометричного методу та методів хроновольтамперометрії, хроноамперометрії дозволяють зробити наступні висновки.

Хроновольтамперометричний і хроноамперометричний методи.

Електрохімічні методи визначення товщини металевих покриттів (хронопотенціометрія, хроновольтамперометрія, хроноамперометрія) у ряді випадків можуть конкурувати з традиційними хімічними методами.

У даній роботі досліджено можливість використання методів хроноамперометрії і хроновольтамперометрії для визначення товщини олов'яних покриттів на міді.

Хроновольтамперометрія. Анодні потенціодинамічні криві, зняті на попередньо луджених мідних зразках, мали два чітко виражених максимуми струму, розділених областю повної пасивації електрода (рис. 3.19).

Перший підйом струму спостерігався при потенціалах більш позитивніших – 0,49 В (нхсэ). Початок другого підйому струму відповідав потенціалу –0,12 В.

Для ідентифікації максимумів струму за тих же умов знімали поляризаційні криві на монолітному олов'яному і мідному електродах. Поляризаційна залежність, знята на мідному електроді, практично цілком збігалася з другим піком струму, отриманому на лудженому мідному зразку. З цього був зроблений висновок про те, що природа другого максимуму струму обумовлена окиснюванням металевої міді до одновалентного стану, з переходом її в хлоридні комплекси виду CuCl_2^- . Монолітне олово у всій дослідженій області потенціалів розчинялося без будь-яких кінетичних спадів, на відповідній поляризаційній кривій область пасивації електрода була відсутньою.

Подібна розбіжність у характері поляризаційних кривих пояснювалася не пасивацією електрода, а повним розчиненням олов'яного покриття на попередньо луджених зразках до досягнення потенціалу початку розчинення міді. Тому питома кількість електрики, яку витрачено на розчинення олова, є пропорційна площині під першим піком струму і повинна визначатися масою і, відповідно, товщиною покриття.

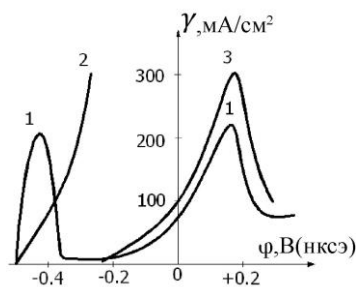


Рис. 3.19 – Анодні потенціодинамічні криві: 1 – Cu, покритий оловом; 2 – металеве олово; 3 – металева мідь, при $U=20$ мВ/с і $t=20^{\circ}\text{C}$. Розчин – 80 г/л NaCl + 16 мл/л HCl

Залежності щільності струму розчинення олова від часу при різних швидкостях розгорнення потенціалу дозволили констатувати, що зі збільшенням швидкості розгорнення висота піка струму зростала, тривалість його знижувалася, а площі, обмежені кривими зберігалися приблизно постійними.

Для строгого установлення взаємозв'язку повноти розчинення олова зі швидкістю розгорнення потенціалу проведено кореляційний аналіз за допомогою рівнянь (3.18–3.21).

$$\tau_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}} \quad \tau_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n}} \quad r = \frac{\sum x_j * y_j}{n * \tau_x * \tau_y} \quad x - \bar{x} = r \frac{\tau_x}{\tau_y} (y - \bar{y}), \quad (3.17)$$

де, x – товщина покриття, мкм;

y – швидкість розгорнення потенціалу, мВ/с;

τ_x, τ_y – середні квадратичне відхилення; r – коефіцієнт кореляції.

Результати розрахунку подано в табл. 3.9, 3.10. Отримано такі значення величин: $\tau_x = 0,004968$; $r = 0,6355$; $\tau_y = 27,3$.

Коефіцієнт кореляції, (0,6355) вказує на деяку залежність повноти фіксації олова від швидкості розгорнення потенціалу. Залежність густини струму розчинення олова від часу при різних швидкостях розгортки потенціалу (табл. 3.11) має такий вид:

$$\delta = 0,00237 + 1,156 \cdot 10^{-4} \cdot U \quad (3.18)$$

З рівняння випливає, що в діапазоні швидкостей розгорнення потенціалу 5...80 мВ/с результати вимірів практично не залежать від обраної швидкості розгорнення. Вільний член у рівнянні очевидно визначається умовами попереднього луження олова на зразок і справедливий тільки в даному окремому випадку.

Таблиця 3.11 – Експериментальні дані залежності товщини олов'яного покриття від швидкості розгорнення потенціалу

U, мВ/с	80	40	20	10	5
δ, мкм	0,09774	0,09840	0,09530	0,09271	0,09706
	0,10229	0,10538	0,09325	0,08869	0,09732
	0,11912	0,11904	0,10025	0,10589	0,11488
Ср.	0,106384	0,107605	0,096268	0,095764	0,103088

Залежність обумовленої товщини покриття від швидкості розгорнення потенціалу представлена в табл. 3.12, звідки видно, що результати дослідів і розрахунку цілком збігаються.

Таблиця 3.12 – Кореляційний аналіз залежності повноти розчинення олова від швидкості розгорнення потенціалів

X, мк	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	Y, мВ/с	$Y - \bar{Y}$	$(Y - \bar{Y})^2$
0,10684	0,004562	$2,081 \cdot 10^{-5}$	80	49	2401
0,107605	0,005783	$3,344 \cdot 10^{-5}$	40	9	81
0,096269	-0,005554	$3,085 \cdot 10^{-5}$	20	-11	121
0,095764	-0,006058	$3,670 \cdot 10^{-5}$	10	-21	441
0,103088	0,001266	$1,603 \cdot 10^{-5}$	5	-26	676
Ср. 0,1018			31		

Отже, в певному діапазоні хроновольтамперометрія може визначатися

як метод визначення товщини олов'яних покриттів.

Однак, умови виміру повинні бути підібрані так, щоб олово розчинялося цілком до досягнення потенціалу початку розчинення матеріалу підкладки. Останнє може створити труднощі при визначенні відносно великих товщин покриття і привести до помилок.

Методи контролю вмісту двовалентної міді в технологічному водному розчині. У даній частині досліджень перевірено можливості трьох методів контролю вмісту двовалентної міді в технологічному водному травильному розчині.

Оскільки концентрація міді (II) у розчині електроліту згідно технічних вимог повинна підтримуватися в діапазоні $(2,5-6) \pm \text{г/л}$, то була приготовлена серія розчинів, які містять мідь (II) ширше цього діапазону при постійній концентрації інших компонентів. Характеристику розчинів подано в табл. 3.11.

Розчини після приготування безбарвні, при витримці на повітрі впродовж кількох діб вони стали блакитнувато-зеленими. Вихідними речовинами для приготування розчинів служили реагенти $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки "х.ч", $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки "ч." і конц. HCl марки "х.ч.". Для контролю зміни сполуки в процесі травлення проводили експеримент із розчинами приготовленої серії, до відомого в об'єму яких додавали металеве олово (зважена кількість) і стежили за зменшенням ваги олова, а також за зміною пропущеного розчину.

Таблиця 3.13 – Характеристика розчинів для контролю вмісту двовалентної міді

Cu^{2+} г/л	Sn г/л	HCl г/л	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ г/л	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ г/л	HCl
2	12,9	60	5,369	25	60
2,5	12,9	60	6,712	25	60
3,7	12,9	60	9,933	25	60
4,5	12,9	60	12,081	25	60
5,65	12,9	60	14,927	25	60
6,00	12,9	60	16,108	25	60
6,5	12,9	60	17,751	25	60

Електронні спектри світлопоглинання пофарбованих модельних розчинів вивчали в діапазоні 400-750 нм на спектрофотометрі СФ-18, а в діапазоні 200-1100 нм на однопроменевому спектрофотометрі СФ-46; спектри розчинів різної концентрації знімали при товщині шару 0,1-1,0 см, як розчини порівняння застосовували розчини, що містять усі компоненти, крім міді (II).

Як вимірювальні електроди використовували стандартний платиновий електрод, електрод з елементарного олова, а також мідний електрод. Крім цих матеріалів застосовували іоноселективний електрод на іони міді, чутливим елементом якого служив матеріал Cu_6PS_6I . Вимір потенціалів електродів проводили щодо хлор-срібного електрода порівняння ЭВЛ-ІМ. Вольтметром із високим вхідним опором виступав рН-метр типу 51-70 фірми "Мехатронік". Вольт-амперні характеристики знімали в триелектродному осередку за допомогою потенціостата П-5827М та реєстрували на двокоординатному самописці ЛКД-4.

Також знімали вольт-амперні характеристики (ВАХ) всіх трьох електродів (Pt, Cu, Sn) у відповідних розчинах. На ВАХ можна виділити три групи електродних процесів. Катодна хвиля, що починається при $E=0,6$ В н.в.е. відповідає реакції утворенню $CuCl$. Наступна група процесів пов'язана з утворенням елементарної міді. Ці процеси локалізовано поблизу $E \approx -0,3$ В н.в.е. Мідь може виділятися як з $CuCl$ по реакції, так і безпосередньо з розчину по реакції. Утворення міді (осад червоних кольорів) підтверджується візуально, а також ВАХ мідного електрода.

Процеси, пов'язані з утворенням (розчиненням) олова, локалізовані при $E \approx -0,3$ В н.в.е. Це підтверджується візуально за зміною кольорів електрода, а також електрохімічними вимірами на олов'яному електроді. У цій області потенціалів можна виділити кілька хвиль на ВАХ, що можна зв'язати зі стадійним відновленням $Sn(IV)$ до $Sn(0)$.

За результатами електрохімічних вимірів слід зробити такі висновки: мідний та олов'яний електроди анодно поляризовані в такому електроліті, оскільки окиснювально-відновний потенціал розчину істотно позитивний їхніх стаціонарних потенціалів.

Платиновий електрод показує нестабільні показання через адсорбційну природу сталого потенціалу електрода. Електрохімічно можливо розділити суміш олова й міді в розчині, якщо електроліз проводити в потенціостатичному режимі і відкривається можливість електрохімічного контролю кінця травлення олова із плат.

Для розчину № 4 отримано спектр у широкому діапазоні довжин хвиль, максимуми світлопоглинання пофарбованих розчинів перебувають при 835-855 нм.

Виявлено, що в діапазоні довжин хвиль 650-1000 нм зберігається прямолінійна залежність інтенсивності світлопоглинання пофарбованих розчинів від концентрації міді (II). В цьому інтервалі довжин хвиль можливий надійний й оперативний контроль концентрації міді (II), а також зміни концентрації за допомогою виміру інтенсивності поглинання розчинів. Установлено також, що присутність у розчині олова (II, IV), HCl, міді (I) та ін. компонентів не спотворює результати вимірів, оскільки ці компоненти розчину поглинають в області довжин хвиль 400-500 нм.

Згідно закону Бугера-Ламберта-Бера зв'язок між поглинанням (A) і пропусканням (T) виражає формула:

$$A = -\lg T = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot l, \quad (3.19)$$

де, $\varepsilon(\lambda)$ – молярний коефіцієнт поглинання; C – концентрація іона в моль/л;

l – товщина кювети в см.

Звідси видно, що A та $\lg T$ прямолінійно пов'язані з концентрацією й товщиною кювети.

При розчиненні олова в електроліті відбувається поступове зменшення концентрації міді й відповідно зменшення поглинання розчином, збільшення пропускання. Проводячи так експеримент, було встановлено, що розчинення

0,05 г олова в 25 мл електроліту, що містить 3,7 г/л Cu призводить до знебарвлення розчину. Отже травильна ємність електроліту становить порядку 2 г олова на літр.

3.7. Висновки до розділу 3

1. Теоретично і експериментально встановлено можливість коригування мідно-лужних водних травильних розчинів десорбцією аміаку з його водних розчинів, що дасть можливість зменшити кількість шламів та підвищити екологічну безпеку підприємств.

2. Запропоновано використовувати пристрій коригування спільно з установкою електрохімічного відновлення, що дає змогу створити обладнання, яке може працювати в автоматичному режимі та розробити маловідходний технологічний процес використання водних розчинів та зменшити вплив на НПС.

3. Запропоновано метод відновлення водних хлоридних розчинів, який дозволяє значно знизити енерговитрати внаслідок двох основних чинників. Перший – доведення редокс-потенціалу аноліту до значень + (1,1/1,2) В. Другим чинником, який забезпечує зниження затрат електроенергії, є більша порівняно з відомим способом, концентрація міді в катодній камері. Це підвищує вихід за струмом металічної міді на катоді в середньому на 16 % та зменшує енерговитрати на окиснення 1 л хлоридного розчину в 2,5 рази.

4. Спосіб електрохімічного коригування величин рН та E_h дає можливість вести процес відновлення водного розчину за помірних режимів електролізу (щільність струму на електродах, об'ємна щільність струму, сила струму), що значно зменшує розігрів електродів, електроліту і дозволяє відмовитись від системи охолодження.

5. Показано доцільність використання електрохімічних методів для визначення товщини покриттів оловом на мідній основі. Найперспективнішим з досліджених методів є хронопотенціометричний метод, який дозволяє вести

процес відновлення водних розчинів та вирішувати питання автоматизації виробничих процесів і підвищити екологічну безпеку процесів.

РОЗДІЛ 4.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ МЕТАЛІЗАЦІЇ

4.1. Методика регенерації хромвмісних розчинів, фільтрування для покращення екологічних показників

Очищення та відновлення відпрацьованих хромвмісних водних розчинів досліджували на модельних розчинах, що імітують склад відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва, відпрацьованих хромомістких розчинів, отриманих на заводах різних галузей промисловості, і утримуючих наступні компоненти, г/дм³: CrO_3 - 120- 250; H_2SO_4 - 3,0- 20; Cu^{2+} - 8- 10; Cr^{3+} - 5- 15; Fe^{3+} - 5- 15.

Сумарний обсяг термостатного осередку складав 0,5 дм³, співвідношення обсягів аноліту і католіту варіювали в межах 1:4- 5:1, катода використовували зі сталі, міді й алюмінію, аноди- зі свинцю. Величину рН заміряли за допомогою мілівольтметра рН-121, поляризаційні криві знімали на потенціостаті П-5827М.

Дослідно-промислові дослідження регенерації розчину хроматування цинкових покриттів проводили в трикамерному електролізері (рис. 4.1).

Електролізер, виготовлено з вініпласту, із розділеними катіоннобмінними мембранами 6 (МК-40л) на три камери обсягом близько 100 л кожна. У середню (анодну) камеру 3 поміщали відпрацьований розчин хроматування, а в бічні (катодні) камери 2-розчин сірчаної кислоти концентрацією 5-10 %. Як анод 5 використовувався диоксид марганцю, покладений на титанову основу, як катода 4 - свинець.

У даній роботі електролізу піддавали хромовоокислі розчини травлення міді й електроліти хромування з метою визначення умов максимального залуговування катодного простору і можливості осадження іонів з розчинів міді, заліза і тривалентного хрому. Досліди проводили на модельних розчинах, що імітують склад відпрацьованих хромомістких розчинів, отриманих на заводах різних галузей промисловості і включаючих наступні компоненти,

г/дм³: CrO_3 – 120-250; H_2SO_4 – 3,0-20; Cu^{2+} – 8-10; Cr^{3+} – 5-15; Fe^{3+} – 5-15.

Сумарний обсяг термостатного осередку складав 0,5 дм³, співвідношення обсягів аноліту і католіту варіювали в межах 1:4- 5:1, катоди використовували зі сталі, міді й алюмінію, аноди- зі свинцю. Величину рН заміряли за допомогою приладу міллівольтметра рН-121, поляризаційні криві знімали на потенціостаті П-5827М.

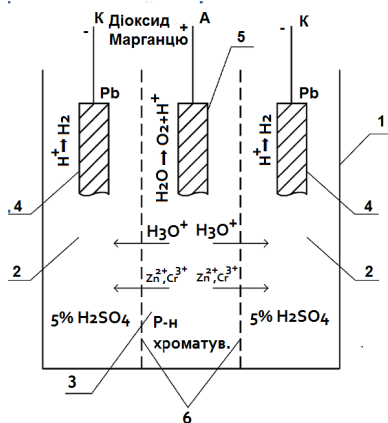


Рис. 4.1 – Схема електролізера для досліджень відновлення розчинів хроматування:

- 1 – корпус; 2 – катодні камери;
- 3 – анодна камера; 4 – катоди;
- 5 – анод; 6 – катіоннообмінна мембрана

На відновлення направляли розчин хроматування наступного складу: хромовий ангідрид – 8...9 г/л, хром (III) 1...1,2 г/л, Zn^{2+} -2,6...2,7 г/л, азотна кислота 3...7 мл/л, сірчана кислота - 0,3...0,5 мл/л, рН- 1,4...1,45 у кількості 70 л. Струмове навантаження на електролізер – 50 А, напруга 9-15 В.

У процесі електролізу визначали зміну концентрацій хрому (III), іонів цинку, хромового ангідриду і кислотність розчину.

4.2. Регенерація та утилізація розчинів як чинник зменшення тиску на довкілля

До об'єктів підвищеної екологічної небезпеки можна віднести підприємства з гальванічними цехами та цехами виробництва друкованих плат. Зростання обсягів шкідливого виробництва і накопичення екологічно - небезпечних відходів виробництва, вплив його на природне середовище, загроза виникнення техногенних аварій висвітлює проблеми, ставить задачі вдосконалення економічного механізму забезпечення екологічної безпеки на

підприємствах, які мають екологічний та техногенно-небезпечний характер. Ліквідація негативних наслідків впливу на природне середовище, як правило, може перевищувати витрати на проведення моніторингу та оцінювання екологічного стану. Тому, для системи безпеки країни екологічний аудит об'єктів підвищеної екологічної небезпеки є важливим інструментом. В м. Хмельницькому перелік об'єктів підвищеної екологічної небезпеки складає 101 позицію, а в області їх 618. Ці підприємства потребують постійної уваги для обмеження негативного впливу об'єктів підвищеної екологічної небезпеки на стан довкілля [123, 138-141, 160].

Дотримання вимог екологічного законодавства та норм екологічної безпеки буде ефективним тільки тоді, коли стане можливим сформувати відповідну систему екологічного контролю та аналізу, яка дозволить ефективно контролювати дотримання вимог екологічного законодавства.

Незважаючи на те, що в Україні діє відповідний Закон “Про екологічний аудит”, але через окремі неув'язки між законодавчими та нормативними документами він діє не так ефективно, як це потрібно народному господарству та державі в цілому.

Але головним надбанням окремих підприємств та держави стане необхідність будувати так своє виробництво, щоб відходи перетворювались на продукцію, тобто без скидів у навколишнє середовище. Нижче ми наведемо деякі елементи такого процесу.

Сполуки міді, які виділяються підчас травлення друкованих плат, забруднюють НПС і створюють несприятливу екологічну ситуацію, що обумовлює необхідність створення такої системи захисту довкілля, при якій виключалася б можливість попадання мідних сполук за межі підприємства. Іншими словами, організація виробництва повинна будуватися таким чином, щоб усі розчини використовувалися тривалий час, а вода технологічна була б оборотною.

Одним із способів одержання коштовної мідної сировини для промисловості і збереження НПС може служити відновлення розчинів

травлення ДП, у результаті якої мідь виділяється у вигляді порошку або осаджується щільним шаром на електродах. Безперервне відновлення забезпечує одержання ДП більш високої якості за рахунок сталості характеристик травильного розчину. Подібні умови досягають в локальних системах відновлення водних травильних розчинів і електролізу промивних вод, оскільки при цьому зберігається практично постійний склад розчину (що не може бути реалізоване при централізованому способі відновлення). Останні дослідження, які проводяться в різних країнах, свідчать про те, що більшість з них, якщо і займаються виділенням міді, то в порошковому вигляді [280]. Але порошкові виділення не створюють нормальних умов для відновлення розчинів та потребують додаткової обробки після видалення з розчину. Щільні виділення міді змінюють характер процесу, дозволяючи забезпечити автоматичну роботу лінії, однак потрібно провести відповідні дослідження, направлені на пошук матеріалів для електродів, їх обробки, впливу роботи на відрив осаду від електроду, структуру металу. На вирішення окремих з цих проблем і направлено дослідження, що наводяться у цьому розділі.

Процеси, які проходять при металізації плат та виділення металу з відпрацьованого водного розчину є аналогічними, тому вивчення процесу гальванічного міднення може слугувати основою для прийняття рішень по відновленню водного розчину. Нижче викладені експериментальні дані проведених досліджень, визначено вимоги щодо конструкції, принципу дії і роботи установки відновлення водних розчинів.

Вимоги до обладнання, сформовано в процесі експлуатації та досліджень такі. Матеріал пристрою й нагрівача повинен бути корозійностійким у середовищі водного розчину аміаку за температури до 100°C. Необхідно передбачити теплову ізоляцію апарату. Зварні шви й з'єднання повинні забезпечувати герметичність пристрою й з'єднуючих трубопроводів [193].

У процесі роботи травильної машини мідь із поверхні ДП розчиняється в результаті окиснювально-відновлюваного процесу. Окиснювачем у міднолужному розчині є аміачний комплекс міді (II), що при взаємодії з міддю

переводить її з металевого стану в іонний. У результаті реакції концентрація окиснювача в травильному розчині знижується, що, в остаточному підсумку, призводить до зменшення швидкості травлення ДП. Однак при використанні для процесу травлення машин струминного типу відбувається саморегенерація окиснювача за рахунок взаємодії кисню повітря із продуктами реакції травлення. По мірі експлуатації мідно-лужних розчинів концентрація окиснювача в травильних машинах струминного типу не зменшується, а зростає при наявності надлишку аміаку і його солей. Тому процес відновлення водних мідно-лужних травильних розчинів зводиться до видалення із травника надлишку іонів двовалентної міді й підтримці рН розчину на заданому рівні.

Технологічну схему пристрою відновлення представлено на рис. 4.2. Пристрій хімічного відновлення має вигляд ємності (5), у нижній частині якої вмонтовано електропідігрівач (6). Верхня частина ємності повинна мати знімну кришку, на якій розташовано штуцер для виходу газоподібного аміаку й штуцер для заливання вихідного розчину. Для зливу відпрацьованого розчину аміаку в нижній частині ємності передбачено штуцер і запірний вентиль (9).

Насичений стравленою міддю розчин із травильної машини попадає в електролізер (I), де під дією постійного струму відбувається осідання металевої міді на катодах у вигляді щільного осаду. На графітових анодах відбувається часткове окиснення іонів міді (I), а також виділення азоту, кисню й вуглекислого газу. У результаті електролізу підтримується постійний для міді (II) склад розчину, що забезпечує постійні травильні характеристики й безперервність процесу травлення ДП, якщо рН розчину не змінюється.

За рахунок випаровування аміаку і його окиснювання на анодах регенератора відбувається зміна рН розчину, що фіксується рН-метром.

При зменшенні рН розчину нижче заданого рівня рН-метр включає насос (3), що забезпечує роботу ежектора (2). Ежектор представляє собою струминний насос. При нагріванні розчину аміаку відбувається його кипіння, і газоподібний аміак, що утворюється при цьому, відсмоктується ежектором (2) і розчиняється в водному травильному розчині.

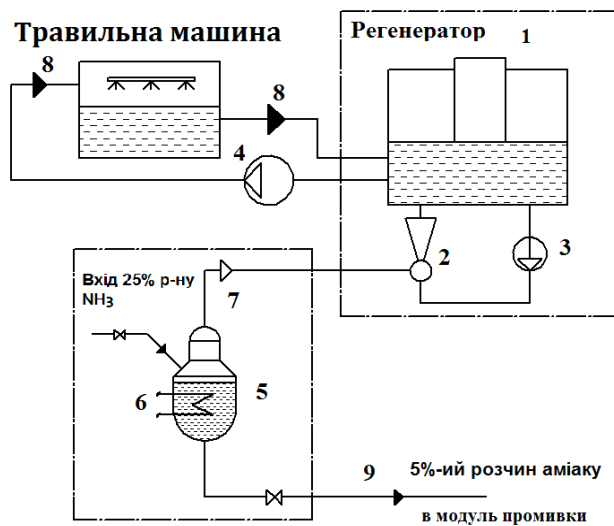


Рис. 4.2 – Технологічна схема пристрою відновлення водного розчину:

- 1 – електролізер; 2 – ежектор; 3,4 – насос; 5 – ємність; 6 – електропідігрівач;
- 7 – електромагнітний клапан;
- 8,9 – вентилі запірні.

необхідно контролювати температуру кипіння розчину аміаку. **За** досягнення температури кипіння 95°C , що відповідає 5% розчину аміаку, повинен вимкнутися електронагрівач (6), закритися електромагнітний клапан (7) і вимкнутися насос (3). Після цього відбувається заміна відпрацьованого розчину аміаку на початковий. Відпрацьований розчин аміаку після попереднього охолодження можна використовувати в модулі аміачної промивки ДП. Насос (3) і ежектор (2) є складовою частиною установки електрохімічного відновлення і призначені для використання пристрою хімічного коригування.

Найперспективнішим шляхом подолання негативного впливу відходів на НПС є перехід від полігонного захоронення до промислової переробки в т.ч. утилізації відпрацьованих розчинів або їх повторне використання після утилізації важких металів. Одним з шляхів такої утилізації може бути використано процес металізації або видалення металу та повторне його

В результаті розчинення газоподібного аміаку в розчині рН останнього підвищується. Робота насоса (3) і електронагрівача (6) здійснюється до тих пір, поки значення рН розчину не досягне заданого значення. Досягши рН заданого значення рН-метр вимикає електронагрівач (6), закриває електромагнітний клапан (7) і вимикає насос (3). При цьому подача газоподібного аміаку припиняється.

У процесі роботи пристрою хімічної регенерації

використання. Нижче розглянемо процес гальванічного міднення, в якому використовується відпрацьований розчин [84–87, 108].

Методику експерименту викладено в підрозділі 4.1. Як показали попередні дослідження, на характер поляризаційних залежностей значний вплив надає час ведення процесу, тому була вивчена зміна катодної густини струму від часу. З вивчених залежностей видно, що в області потенціалів, близької до його рівноважного значення ($\psi=0,32\div 0,33$ В), спостерігається незначне зростання струму в часі і його подальша стабілізація. Причому положення максимуму потенціалів при збільшенні поляризації електроду зміщується в область менших часів, і він стає виражений більш виразно. Мідні осади, одержані в цій області потенціалів, були світлими, гладкими, рожевого кольору.

При подальшому збільшенні поляризації катода характер досліджуваних кривих, одержаних при швидкостях потоку $W=0-0,1$ м/с, різко змінювався. На них з'являвся спад струму глибиною 5-20 А/дм², тривалістю 5-10 с, а при потенціалах відмінних $-0,2 \div -0,3$ В (залежно від швидкості потоку) його подальший підйом.

Виняток становили криві, одержані при швидкостях потоку розчину 0,44 м/с і більше. На них, аж до потенціалів $-0,5$ В, що відповідало початку виділення водню, зберігалася практично лінійна залежність струму від часу процесу.

Відрізнявся також і зовнішній вигляд осаду міді, одержаного в цих умовах. Візуально було помітно, що при підвищенні поляризації катода до $\varphi = -0,2$ В, у всьому вивченому інтервалі швидкостей потоку електроліту, осад ставав шорсткішими і темнішими. Проте при потенціалах більших $-0,3$ В і турбулентному перебігу електроліту, осад знову світлішав і ставав гладшим, тоді як у стаціонарних розчинах, так і в ламінарному режимі руху на ньому були чітко видні дендрити і порошок. Колір осаду міді при цьому змінювався на темно-бурий.

Спостережуваний спад катодного струму і його подальший підйом, таким чином, був явно пов'язаний із зміною структури поверхні електроду, і його пояснення не укладалося в рамки загальноприйнятої теорії дифузійних явищ

[85], хоча зміна характеру $i-\tau$ кривих і залежало від режиму руху електроліту. Для пояснення експериментальних фактів і оптимізації режиму осаду міді були проведені електронно-мікроскопічні дослідження морфології осаду (рис. 4.3, 4.4) і вимірювалася їх мікротвердість методом маятника. Результати обох методів показали добре узгодження [204].

З порівняння фотографій осаду міді, одержаних при різних потенціалах осаду і швидкостях потоку електроліту рис. 4.3, 4.4 видно, що обидва фактори впливають на форму і розміри кристалів. У неперемішуваних розчинах і в ламінарному режимі руху розчину зсув потенціалу катода в негативну сторону від рівноважного значення призводить до збільшення розмірів зерна. Якщо при потенціалі осадження $+0,25$ В середній розмір кристалів міді рівний $1-2$ мкм і вони мають достатньо чітке ограновування (рис. 4.3 а), то в області потенціалів $+0,15 \div -0,05$ В утворюються крупніші нерівнозернисті структури з переважаючим розміром зерен $8...10$ і $3...4$ мкм (рис. 4.3, б, и, в, г). Ограновування кристалів згладжується, і вони набувають округлу форму. Подальше збільшення катодної поляризації знову змінює морфологію поверхні осаду.

При потенціалах осадження $-0,1$ В утворюються крупні сферолітичні кристали з розмірами зерна $7...20$ мкм, рівномірно розподілені по поверхні, перехідні при $=-0,1$ В в дендрити (рис. 4.4, д, е).

Починаючи з потенціалу $-0,2$ В, що відповідає області граничного струму, відбувається різке зниження розмірів зерна (до 1 мкм), а на поверхні осаду чітко видно неметалічні включення (рис. 4.4, ж, е), з), і), які пропадають при $\varphi = -0,5$ В.

Абсолютно по-іншому відбувається зміна морфології поверхні при підвищенні катодної поляризації зразків в турбулентному потоці електроліту. В цьому випадку до потенціалів $-0,05$ В її характер аналогічний неперемішуваним розчинам, хоча переважаючі розміри зерен трохи менші ($1...3$ і $5...7$ мкм). Проте у області потенціалів осаду більше $-0,05$ В другої зміни структури осадів не відбувається.

Оскільки одним з головних чинників, що визначали структуру гальванічного осаду, є відмінність швидкості росту різних по індексу граней

кристалів, пов'язане з їх енергетичною неоднорідністю, то додатково був проведений аналіз металографії методом фігур травлення.

У області потенціалів осаду міді $+0,15 \div -0,05$ В, в основному, одержували два виходи розподілу ямок травлення; рівномірні і у вигляді скупчень. Переважна кількість ямок травлення у вигляді трикутних пірамід свідчить, що головне зростання кристалів здійснюється по грані (Ш).

Ямки травлення, що обумовлюють вихід дислокацій, а отже, і зростання кристалів по грані, зустрічаються значно рідше. Має місце і порушення правильної структури кристалів (наявність двійників і трійників і т.д.).

Відмінність в морфології зростання осаду міді виявляється і в їх фізико-механічних властивостях, зокрема в мікротвердості [204].

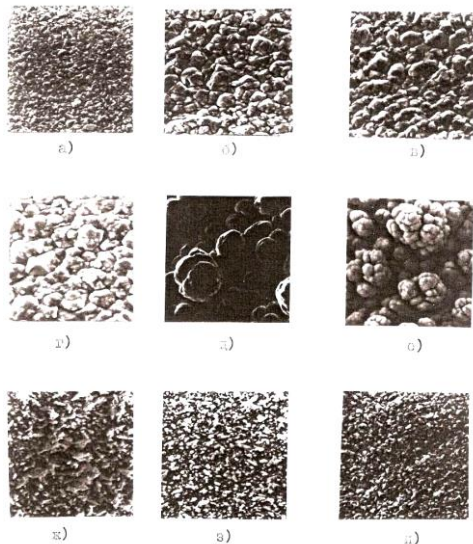


Рис. 4.3 – Електронно-мікроскопічні знімки структури катодного осаду міді (x 700). Температура $+20^{\circ}\text{C}$:
 $W = 0,05$ м/с. Потенціал осаду, В:
 а) $+0,25$, б) $+0,15$, в) $+0,05$,
 г) $-0,05$, д) $-0,1$, е) $-0,15$, ж) $-0,2$,
 з) $-0,3$, и) $-0,5$.

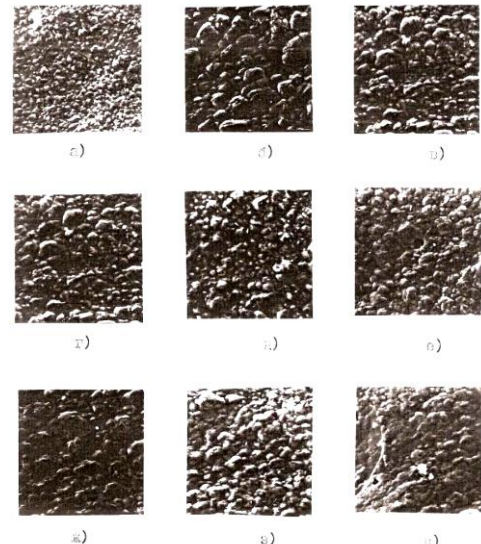


Рис. 4.4 – Електронно-мікроскопічні знімки структури катодного осаду міді (x 700). Температура $+20^{\circ}\text{C}$:
 $W = 0,44$ м/с; Потенціал осаду, В:
 а) $+0,25$, б) $+0,15$; в) $+0,1$; г) $+0,05$
 д) $-0,0$; е) $-0,05$; ж) $-0,1$; з) $-0,2$;
 и) $-0,3$

Результати вимірювання твердості гальванічного осаду міді показано на рис. 4.5. Як видно, при їх формуванні в умовах природної

конвекції електроліту (крива I), твердість осаду немонотонно залежить від потенціалу осаду.

На кривій спостерігаються два максимуми: перший - у області потенціалів $0,0 \dots 0,1$ В, а другий $-0,05 \dots -0,15$ В. Збільшення потенціалу поляризації до $-0,2 \dots -0,3$ В викликає різке зниження твердості осаду. При осаді шарів міді з проточних турбулізованих електролітів залежність твердості від потенціалу осаду нівелюється, хоча положення максимумів зберігається. Твердість осаду міді, виміряна в $0,5$ М розчині залежно від потенціалу поляризації, для зразків, одержаних при різних φ_{OC} , вибірково представлена на рис. 4.5. З рисунка видно, що твердість для всіх зразків характеризується двома максимумами, відповідними двом точкам нульового заряду $E_{H.3.}^I = 0,0$ В і $E_{H.3.}^{II} = -0,35$ В, що добредходить нашим вимогам.

Залежно від потенціалу осаду криві твердості за всім профілем також немонотонно знижуються і підвищуються.

На рис. 4.5 показано для прикладу зміну твердості першого максимуму в $0,5$ М H_2SO_4 залежно від потенціалу осаду міді.

Видно, що твердість зразків в розчині змінюється від потенціалу осаду аналогічно відповідній кривій. Вона також має два максимуми, але вони дещо зміщені в позитивну сторону в порівнянні із залежностями H від потенціалу поляризації ($\Delta E_{H.3.}^I \cong 0,05$ В і $\Delta E_{H.3.}^{II} \cong 0,25$ В).

Твердість осаду зростає із збільшенням розмірів зерна і різко знижується при утворенні дендритів і порошку. Максимальну твердість показують сферолітичні утворення, одержані при потенціалі осаду $-0,1$ В.

Вся сукупність одержаних експериментальних фактів пояснюється, якщо врахувати, що згідно сучасним уявленням [84, 108], катодне відновлення двовалентної міді в сульфатних розчинах відбувається в дві послідовні електрохімічні стадії приєднання електронів через проміжне утворення іонів Cu^+ . Причому повільнішою стадією є приєднання другого електрона.

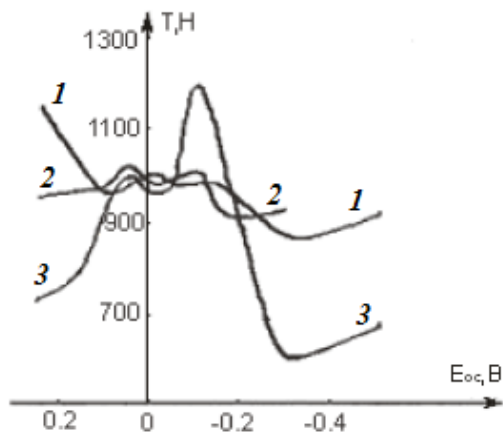


Рис. 4.5 – Залежність твердості мідного осаду, від потенціалів осаду:

1. Дані при швидкостях потоку, м/с:
 - а) для позначеного цифрами 1 - 0;
 - б) для позначень цифрами 2, 3 - 0,45;
2. Температура, °С:
 - для позначень цифрами 1, 2-+20°С,
 - для позначень цифрами 3 - +40°С.

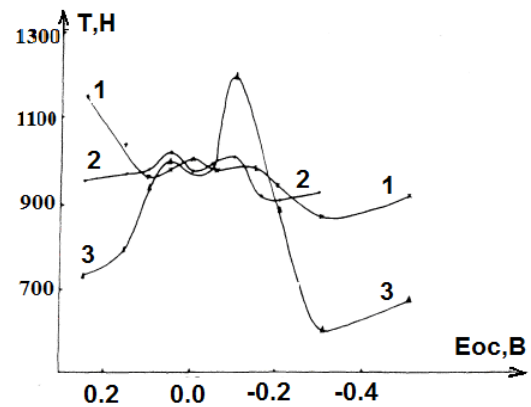


Рис. 4.6 – Твердість мідних осадів при поляризації в 0,5М при температурі +20°С, Потенціал осаду, В: 1 - +0,25; 2 - +0,10; 3 - -0,10;

Із зіставлення результатів електронно мікроскопічних досліджень і фізико-механічних властивостей осаду видно чітку кореляцію між ними.

У працях [108, 129, 242] показано, що підвищення концентрації іонів Cu^+ у поверхні електроду призводить до підвищення стійкості плоского фронту зростання осаду і зниження його шорсткості. Накопичення іонів одновалентної міді, в свою чергу, залежить від густини струму і умов перемішування електроліту.

У механічно неперемішуваних розчинах, при збільшенні густини струму відбувається підвищення інтенсивності природних конвективних потоків, особливо при вертикально розташованих електродах, що призводить до зниження концентрації іонів Cu^+ в приелектродних шарах і збільшенню розмірів кристалів. Їх зворотне зниження при високих катодних значеннях поляризації, ймовірно, обумовлене збідненням приелектродного шару розчину іонами двовалентної міді, що забезпечує зародження більшого числа дрібних кристалів в одиницю часу.

Крім того, слід враховувати, що іони одновалентної міді, накопичуючись в приелектродному шарі розчину, можуть утворювати закис міді і випадати на поверхні електроду, призводячи до її часткового перекриття і пасивації. Останнє знаходить віддзеркалення в початковому спаді струму на $i - \tau$ кривих при потенціалах осадження більше $-0,2$ В. Оскільки активними при цьому залишаються окремі ділянки поверхні електроду, то істинна густина струму на них зростає, що призводить до утворення дендритів, розпушуванню осаду і розвитку катодної поверхні. На $i - \tau$ кривих спостерігається вторинний підйом струму.

Необхідно відзначити, що повної пасивації електроду закисом міді в цих умовах не відбувається, ймовірно, за рахунок її подальшого відновлення за твердофазним механізмом і часткового включення в осад. Останнє особливо важливе, оскільки може значно впливати на його фізико-механічні властивості, знижуючи зчеплення кристалів один з одним. Мабуть це є однією з причин зменшення твердості осаду, одержаного в неперемішуваних розчинах в області потенціалів більше $-0,3$ В.

Інтенсивне перемішування електроліту знімає дифузійні обмеження як по іонах одновалентної, так і двовалентної міді і сприяє стабілізації кристалічної структури осаду в широкій області потенціалів. Зниженню концентрації іонів Cu^+ у поверхні електроду в цьому випадку сприяє їх окиснення розчиненим киснем повітря.

Таким чином, з приведених експериментальних результатів виходить, що поліпшена якість осадів в неперемішуваних електролітах і при ламінарному режимі їх руху може бути одержана в області потенціалів осаду $0,0 \div -0,15$ В, а в турбулентних потоках цей інтервал може бути розширений до $0,0 \div -0,3$ В.

Для визначення швидкостей осаду міді і катодних виходів по струму були побудовані потенціостатичні криві, значення густини струму на яких зіставлялася з середніми швидкостями покриття, зміряними ваговим

способом. Потенціостатичні криві, побудовані по середніх значеннях струму, приведені на рис. 4.7.

Як видно з них, в неперемішуваних розчинах до потенціалів $-0,2\text{В}$ осадження міді відбувається при змішаному дифузійно-кінетичному контролі швидкості процесу, а при подальшому збільшенні потенціалу спостерігається область граничного струму дифузії, причиною якого вважається сповільнена доставка іонів міді до реакційної поверхні.

З підвищенням швидкостей потоку електроліту дифузійні обмеження процесу знімаються, і густина струму в дослідженій області потенціалів монотонно зростає. Аналогічна картина спостерігається і при підвищенні температури процесу осадження до $+40^{\circ}\text{C}$.

Проте залежності швидкостей катодного осадження міді від потенціалу симбатні (прямопропорційні) поляризаційним кривим тільки при турбулентних режимах руху електроліту (рис. 4.8). У ламінарних режимах руху і в неперемішуваних розчинах (тобто при природній конвекції) залежності швидкостей осаду міді від потенціалу осаду мали екстремальний характер. У неперемішуваних і рухомих ламінарно розчинах катодні виходи по струму міді знижувалися лінійно до потенціалів осаду $-0,1\dots-0,2\text{В}$, а потім слідував їх різкий спад. Первинний спад ВТ_k обумовлений відведенням іонів одновалентної міді, що проміжно утворюються, в об'єм розчину. Це підтверджується і збільшенням його крутизни при збільшенні швидкості руху електроліту.

Його причиною є утворення погано зчеплених кристалів порошкоподібного осаду, що обсипається з поверхні електроду. Положення максимуму на них відповідало потенціалам $-0,1 \div -0,2\text{В}$, а потім відбувався спад швидкості процесу. Відмінності між катодною густиною струму і швидкостями формування осаду міді знайшли своє віддзеркалення на катодних виходах по струму, представлених на рис. 4.10. При швидкостях руху електроліту $0,44\text{м/с}$, тобто в турбулентній області режимів руху, ВТ_k

монотонно знижувався із збільшенням катодної поляризації, що також співпадало з результатами дослідження морфології осаду.

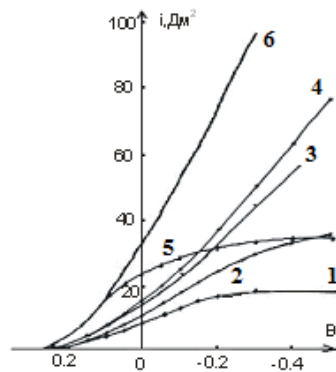


Рис. 4.7 – Потенціостатичні криві осаду міді:

1. Дані приведені при швидкостях протоку, м/с:
 - а) для позначеного цифрами 1 - 0;
 - б) для позначеного цифрами 2,5 - 0,05;
 - в) для позначеного цифрами 3 - 0,1;
 - г) для позначеного цифрами 6 - 0,45;
2. Температура, °С:
 - для позначень цифрами 1,2,3,4 +20°С,
 - для позначень цифрами 5,6 - +40°С.

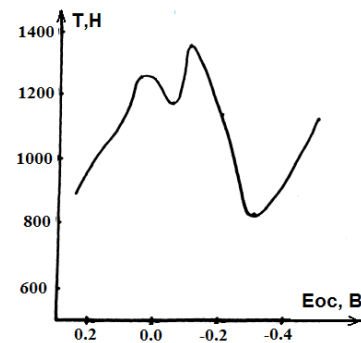


Рис. 4.8 – Залежність 1-го максимуму твердості в 0,5 М

Різке зниження VT_k при потенціалах більше $-0,2$ В співпадає із зміною характеру $i - \tau$ кривих і морфології осаду, одержаних в даних умовах.

Не піддаються поясненню нижчі виходи по струму міді при підвищених температурах електроліту. Результатом з означених теоретичних положень, слід було б чекати, що з підвищенням температури швидкість активаційних стадій зросте, що призведе до збільшення частки іонів одновалентної міді, котрі відновлюються до металу. Можна лише припустити, що цей чинник більшою мірою прискорює першу стадію процесу-відновлення іонів міді (II) до одновалентного стану.

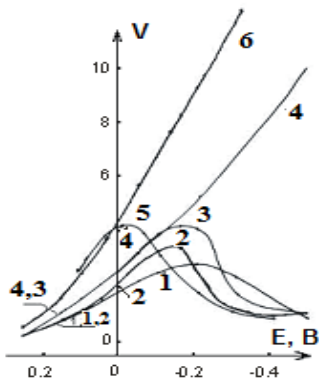


Рис. 4.9 – Вплив потенціалу на швидкість осаду міді:

1. Дані графіка приведені при швидкостях потоку, м/с:

- а) для позначень цифрами 1-0;
- б) для позначень цифрами 2,5-0,05;
- в) для позначень цифрами 3-0,1;
- г) для позначень цифрами 6-0,45;

2. Температура, °С:

- для цифр 1,2,3,4-+20°С,
- для цифр 5,6-+40°С.

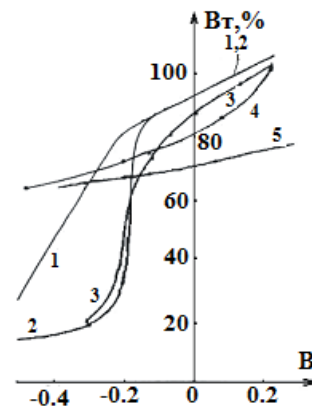


Рис. 4.10 – Залежність виходу по струму від потенціалу осаду міді:

1. Дані графіка приведені при швидкостях потоку, м/с:

- а) для позначень цифрами 1-0;
- б) для позначень цифрами 2- 0,05;
- в) для позначень цифрами 3 - 0,1;
- г) для позначень цифрами 4,5-0,45;

2. Температура, °С:

- для цифр 1,2,3,4-+20°С,
- для цифр 5- +40°С.

Як видно з наведених результатів, в сульфатних розчинах вказаного складу принципово можна досягти швидкостей осаду міді $8 \div 10$ мкм/хв, що відповідає густині струму $60 \dots 80$ А/дм², і дозволяє одержувати задовільну якість осаду. Проте однонаправлений потік електроліту уздовж поверхні ДП, що має значне газонаповнення, викликає ряд негативних явищ. По-перше, це призводить до спотворення поперечної конфігурації провідників і збільшення їх коефіцієнта розростання до $0,9 \div 1,0$, що не допустиме, особливо при виготовленні прецизійних ДП. По-друге, додаткова турбулізація потоку біля отворів викликає нерівномірність розподілу металу на їх краях.

І, нарешті, пухирці повітря залипають на поверхні провідників, викликаючи місцеву нерівномірність товщини покриття, тобто "виразку"

поверхні. Максимальна кількість пухирців повітря, за даними мікроскопічних досліджень, затримується на поверхні ДП при потенціалах, рівних $0,05 \div 0,1\text{В}$ (рис. 4.11), що пояснюється погіршенням умов змочуваності поверхні електроду поблизу потенціалу нульового заряду. Проте і в робочій області потенціалів їх кількість залишається достатньо великою.

Представляло певний інтерес вивчити закономірності катодного осаду міді в умовах струменевої подачі розчину до покритої поверхні. Проте установки для струменевої обробки мали конструктивною особливістю малі площі прохідних перетинів електроліту і розташування анодів в камерах форсунок.

Це призводило до значних втрат напруги в розчині через високий опір та обмежені технічні можливості і не дозволило досягти необхідної густини струму.

З рисунка 4.12 видно, що навіть при мінімальній густині струму напруга на електролізері складала близько 30 В.

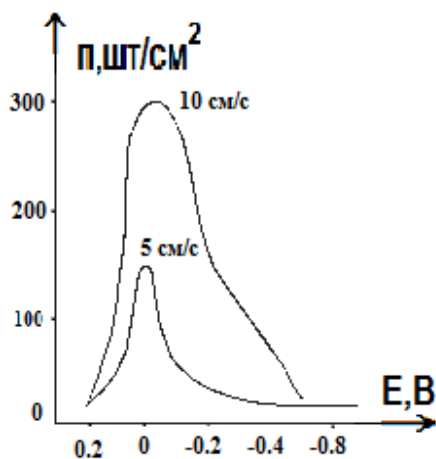


Рис. 4.11 — Залежність кількості пухирців повітря на поверхні ДП від потенціалу осаду міді:

Швидкість потоку розчину, м/с:
1 - 5; 2 - 10. Температура $+20^{\circ}\text{C}$.

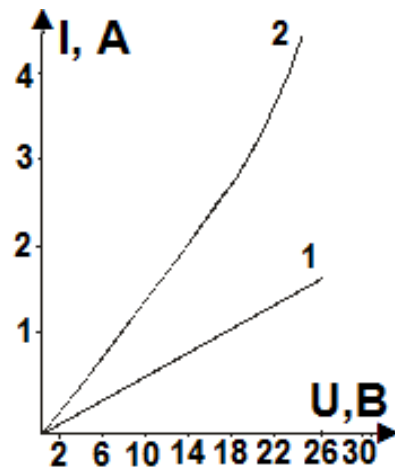


Рис. 4.12 — Вольт-амперні характеристики струменевого електролізера:

1-розробка;
2-з збільшеними прохідними перетинами форсунок.

Тобто для експлуатації такої установки потрібні спеціальні джерела живлення, причому основна витрата електроенергії витрачатиметься на нагрів розчину.

Тому додатково була досліджена можливість отримання мідного осаду на імпульсному і реверсному струмі, залежно від амплітудної густини струму, шпаруватості і частоти проходження імпульсів.

Основні результати впливу режиму електролізу на якість мідного осаду представлені в табл. 4.2, а оптимальні параметри процесу при осадженні в табл. 4.3.

Як видно з приведених даних, катодна густина струму, яка дозволяє одержувати якісний осад міді, зростає з підвищенням швидкості потоку електроліту. Виходи по струму міді при цьому знижуються, також як і при осадженні міді на постійному струмі.

Перевищення деякої критичної густини струму, яка залежить від інтенсивності перемішування, призводить до зміни структури осаду, появи дендритів і порошку.

Бульбашкові виразки поверхні спостерігалися переважно при швидкостях потоку близько 0,2 м/с і катодної густини струму 20÷30 А/дм².

Таблиця 4.2 – Вплив режиму електролізу на якість мідного осаду катоду
($\tau_k = 0,5$ с; $\tau_a = 0,2$ с) *

W м/с	t _o °С	D _к А/дм ²	I _а А/дм ²	v мкм/хв	ВТ _к %	Вид осаду
1	2	3	4	5	6	7
0,05	20	20	0	1,5	68	окремі дендрити
0,05	20	25	5	3,0	94	рівний мілкозернис.
0,05	20	30	5	3,6	90	окремі дендрити
0,05	20	40	1	2,8	59	порошок
0,02	20	30	2	3,1	66	рівний, "виразки"
0,04	20	30	2	2,9	63	гладкий, "виразки"

Продовження табл.4.2						
0,04	40	40	2	3,9	62	рівний, гладкий
0,04	40	50	2	4,3	54	рівний, гладкий
0,04	20	80	2	5,2	48	окремі дендрити,
*.- W –швидкість потоку, t_0 –температура, D_k –щільність струму на катоді, I_a –щільність струму на аноді, ν –товщина осаду, BT_k –вихід по струму						

Таблиця 4.3 – Оптимальні параметри процесу при осадженні міді

Швидкість потоку електроліту міжелектродному просторі	0,4 м/с	Тривалість циклу осадження	0,7 с
Катодна густина струму у імпульсі	50 А/дм ²	Відношення	2,5 : 1
Анодна густина струму у імпульсі	2 А/дм ²	Середня швидкість осадження осаду	5,2 мкм/хв
Температура електроліту	+40°С	Вихід по струму міді	48%

З підвищенням швидкості потоку розчину, його температури і катодної густини струму кількість міхурів повітря, що затримуються на поверхні міді, різко знижувалося.

Більш рівномірним був і розподіл металу на провідниках і в отворах ДП.

Дослідження анодного розчинення міді в сірчаноокислих розчинах.

Відомо, що мідні аноди в сульфатних електролітах при високій густині струму схильні до пасивації. В умовах інтенсивних режимів осаду міді в проточних і струменевих електролізерах, коли конструктивно неможливо розвинути анодну поверхню, це може з'явитися одним з чинників, стримуючих збільшення продуктивності процесу. З цієї точки зору нами було вивчене анодне виділення міді в сірчаноокислому електроліті міднення.

Анодні $i - \tau$ залежності, одержані при різних швидкостях потоку електроліту, показали, що анодна активність міді в початковий момент

часу практично не залежить від гідродинамічних умов потоку розчину і визначається тільки потенціалом розчинення. Активне розчинення міді у всіх випадках було обмежене потенціалами $0,38 \div 0,42$ В, а їх подальше збільшення призводило до різкого спаду анодного струму, тобто пасивації поверхні. Струми анодного розчинення міді в пасивному стані не перевищували $5 \div 10$ А/дм², що було явно недостатньо для забезпечення стабільних умов виділення міді.

При однакових потенціалах розчинення кількість електрики, що пройшло через електрод до його пасивації, практично не залежить від швидкості потоку розчину (табл. 4.4), а визначалася тільки потенціалом поверхні. Збільшення анодних потенціалів призводило до швидшої пасивації електроду. Аналогічні результати були одержані в роботі [108] для неперемішуваних сульфатних розчинів. Причиною пасивації, на думку авторів, є підвищення концентрації іонів міді (II) до межі розчинності і випадання солей на поверхні анода.

Оскільки мінімальний час пасивації анода складав близько $8 \div 10$ с, то можна припустити, що при проведенні процесу міднення на реверсному струмі з тривалістю імпульсів менше 1 с пасивації анодів відбуватися не повинно за рахунок активації їх поверхні під час зворотних імпульсів струму.

Таблиця 4.4 – Залежність питомої кількості електрики до пасивації анода (Q) від потенціалу при різних швидкостях потоку розчину. ($t=+20^{\circ}\text{C}$)

W, м/с	Q, Кл/см ²			
	$\varphi = 0,4$ В	$\varphi = 0,42$ В	$\varphi = 0,44$ В	$\varphi = 0,50$ В
0,05	48	21	12	10
0,10	50	–	18	8
0,00	42	28	16	7

Раніше відзначалося, що інтерес до сірчаноокислих електролітів з різними поліпшуючими добавками в нестационарних режимах роботи

останнім часом значно зріс у зв'язку з підвищенням вимог у якості щодо металізації ДП і ІС [173].

Все більше поширення зараз набувають електроліти з добавками хромового ангідриду, бромідів і ПАР, дозволяючи працювати з нерозчинними свинцевими анодами [85].

Тому додатково були вивчені основні характеристики таких електролітів, без їх перемішування порівняно із звичайними сірчаноокислими розчинами, описаними вище. Склади електролітів і режими ведення процесу подано в табл. 4.5.

В даній частині роботи використовували заздалегідь металізовані підкладки: поліімід, полікор, сітал.

Попередні дослідження кінетики осаду міді з електроліту складу № 3 (табл. 4.5), проведені за допомогою дискового обертового електроду показали його значно велику катодну активність. При збільшенні числа обертів електроду густина струму виділення міді зростала до $80 \div 100$ А/дм² при збереженні хорошої якості осаду. Потенціал катода при цьому складав $0,2 \div 0,25$ В. Густина струму із звичного сірчаноокислого електроліту в аналогічних умовах не перевищувала $40 \div 50$ А/дм².

Дослідження структури і фізико-механічних властивостей мідного осаду проводили як при звичних, так і при реверсних режимах їх формування відповідно до табл. 4.5.

Візуальна оцінка якості покриття (осад був щільний і дрібнозернистий) показала якнайкращі результати в режимі 4. Це підтвердилося також результатами досліджень металографії, з яких виходить, що найдосконалішою текстурою характеризується осад, одержаний в режимах № 4 і № 7, в яких спостерігався найменший вміст дислокацій і інших дефектів. Цим же режимам відповідають менші внутрішні напруги осаду (табл. 4.5). Мікроструктура і рельєф мідних покриттів, одержаних в режимах № 1 і № 4, показано на рис. 4.13.

Таблиця 4.5 – Електроліти і режими гальванічного міднення

№ п/п	Склад електроліту	Режим гальванічного міднення	Матеріал анодів
1	CuSO ₄ 5H ₂ O – 250 г/л H ₂ SO ₄ – 50 г/л	D = 2 А/дм ²	мідь
2	CuSO ₄ 5H ₂ O – 150-170 г/л H ₂ SO ₄ – 200-220 г/л CrO ₃ – 3-6 г/л	D = 2-4 А/дм ² Імпульсний Т/Т=1:1, Г = 50 Гц	свинець
3	CuSO ₄ 5H ₂ O – 160 г/л H ₂ SO ₄ – 60 г/л CrO ₃ – 0,3 г/л KBr – 0,03 г/л ПАК (0,25% р-р) – 3 мл/л	D = 2 А/дм ²	свинець
4	Аналогічно п.3	D = 2 А/дм ² T _n /T _o = 6/1, j _n /j _o =1/3 F = 600 Гц	—
5	Аналогічно п.3	D = 2 А/дм ² T _n /T _o =2/1, j _n /j _o =10/1 F = 1000 Гц	—
6	Аналогічно п.3	D = 2 А/дм ² T _n /T _o =10/1, j _n /j _o =10/1 F = 200 Гц	—
7	Аналогічно п.3	D = 2 А/дм ² T _n /T _o =2/1, j _n /j _o =10/1 F = 200 Гц	—
8	Аналогічно п.3	D = 2 А/дм ² T _n /T _o =10/1, j _n /j _o =10/1 F = 1000 Гц	—
Температура електроліту складала +20°С			

Як можна бачити з представлених фотографій, найрозвиненіший рельєф поверхні має зразок мідного покриття, одержаний в режимі 1б. Крім того, в даному режимі осад неоднорідний за структурою, разом з дрібними субзернами видно крупніші. Близький до нього за мікрошорсткістю і зразок, одержаний в режимі № 3. Покриття з електроліту 2 відрізняється гладшим рельєфом поверхні і однорідністю зерна, але в даному режимі спостерігалася окремі дендрити міді.

Найцікавішу картину травлення відображено на рис. 4.13 г, (режим №4). На фотографії зафіксовані деякі укрупнені субзерна, в порівнянні з режимами №1 і №2, і шарувата структура осаду. Спостережувані зміни мікрорельєфу і структури осаду добре узгоджуються з результатами вимірювання їх шорсткості (табл. 4.6 та рис. 4.13)

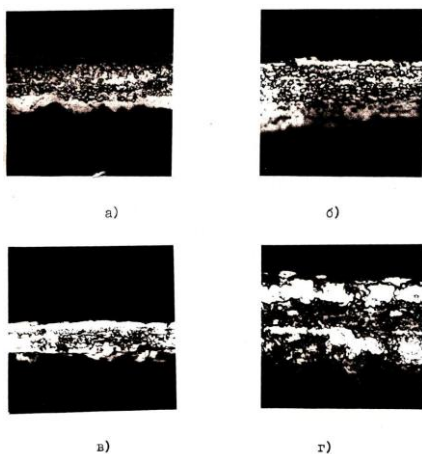


Рис. 4.13 – Мікроструктура та рельєф мідних покриттів (x520).

Режими осаду міді:

а) № 1; б) № 2; в) № 3; г) № 4.

Осад, одержаний в режимі осаду №1 і №3, характеризується достатньо розвиненою шорсткістю $R_a=0,438-0,454$.

На відміну від цього електролітичний осад, одержаний з електроліту №2, відрізняються рівним і гладким рельєфом $R_a=0,280$. Найбільше значення параметра шорсткості відповідає осаду, одержаному в режимі №4 $R_a=0,610$.

Першорядне значення при виготовленні прецизійних ДП набуває такий технічний показник, як коефіцієнт розростання. При його зменшенні, можна значно підвищити густину монтажу за рахунок зменшення ширини доріжок.

Вимірювання коефіцієнта розростання також наочно підтвердили перевагу електролітів міднення з поліпшуючими добавками (табл. 4.7).

Таблиця 4.6 – Залежність параметрів шорсткості від режиму осаду

Параметр шорсткості	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
R_a	0,454	0,280	0,438	0,610
R_z	1,294	0,640	1,290	2,040

Таблиця 4.7 – Визначення коефіцієнта розростання

Склад електроліту	Режим покриття	Значення $K_{розр}$
CuSO ₄ ·5H ₂ O–250 г/л H ₂ SO ₄ – 50 г/л	$D_k = 1 \text{ А/дм}^2$	0,88
	$D_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$	0,91
CuSO ₄ ·5H ₂ O–150 г/л H ₂ SO ₄ – 200 г/л CrO ₃ – 3 г/л	$D_k = 1 \text{ А/дм}^2$	0,46
	$D_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$	0,49
	$F = 50 \text{ Гц}, T_n = T_o, D_k = 1 \text{ А/дм}^2$	0,72
	$F = 50 \text{ Гц}, T_n = T_o, D_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$	0,62
CuSO ₄ ·5H ₂ O–160 г/л H ₂ SO ₄ – 60 г/л CrO ₃ – 0,3 г/л KBr – 0,03 г/л ПАК – 3 г/л (0,25% р-р)	$D_k = 1 \text{ А/дм}^2$	0,64
	$D_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$	0,63
	$D_k = 5 \text{ А/дм}^2$	0,58
	$D_k = 2,5 \text{ А/дм}^2, F = 600 \text{ Гц}$ $T_n/T_o = 7/1, j_n/j_o = 1/3$	0,40
	$D_k = 5 \text{ А/дм}^2, F = 600 \text{ Гц}$ $T_n/T_o = 7/1, j_n/j_o = 1/3$	0,40
	$D_k = 2 \text{ А/дм}^2, F = 400 \text{ Гц}$ $T_n/T_o = 7/1, j_n/j_o = 1/3$	0,48
	$D = 2 \text{ А/дм}^2, F = 400 \text{ Гц}$ $T_n/T_o = 7/1, j_n/j_o = 1/3$	0,47

Дослідження виділеної міді при відновленні водних розчинів та виділеної міді, як вторинної сировини, накладає свої особливості на вибір і роботу електродів. Тут є важливим як склад матеріалу катода, так і чистота обробки його поверхні [204]. Осадження міді на електроди з нержавіючої сталі

марки 08X17TM по ГОСТ5582-75 проводили за методикою галузевого нормативного документа (деякі відхилення параметрів розчину в роботі не наведено, оскільки вони не мають прямого відношення до мети даного дослідження). Щільність струму на електродах складала 15...25 А/дм². Одержання необхідної шорсткості поверхні досягалося механічною обробкою. Вимір середнього арифметичного значення шорсткості Ra електродів проводився контактним способом профілометром моделі 283 за ГОСТ19300-86. За результатами вимірів побудована залежність роботи відриву міді від шорсткості поверхні електрода та залежність відносного відхилення δ , % (рис.4.13) від апроксимованого середнього значення зусилля відриву та чистоти поверхні, а також залежність зусилля відриву P від чистоти поверхні при порівнянні між апроксимованим і експериментальним значеннями. Дослідженнями встановлено, що відрив металу здійснюється з тим меншими зусиллями, чим нижча шорсткість поверхні електрода. При цьому середнє значення зусилля відриву P_s визначене за виразом:

$$P_s = \frac{\sum P_i}{n} \quad (4.9)$$

За спеціально розробленою програмою, в якій було використано метод найменших квадратів, визначено сталі функції

$$P_x = a_0 + a_1 \cdot x \quad (4.10)$$

відповідно величинами $a_0=1244$; $a_1=5431$ (у формулі x -параметр R_a).

У процесі постійної роботи регенераторів реакційна поверхня електродів збільшується, що знижує дійсну щільність струму і викликає зрощування металу електрода з міддю, що осаджується. Це, у свою чергу, призводить до погіршення відриву міді від електрода, обумовлюючи необхідність повторної механічної обробки електродів [204].

Іншою, не менш важливою, обставиною є той факт, що через шорсткість вихідної поверхні, відповідно, щільність катодного осаду постійно знижується. Як наслідок, на поверхні електрода з'являються зерна мідного порошку, які збільшують катодну поверхню і знижують щільність струму.

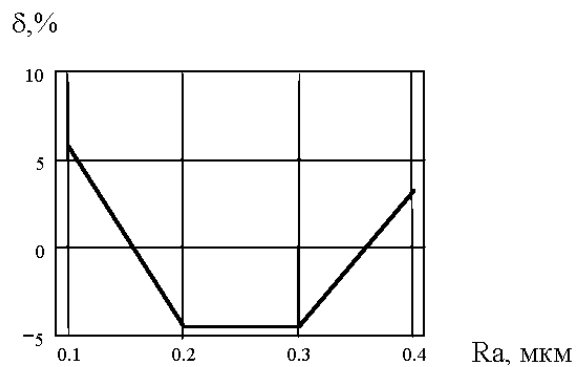


Рис. 4.14 – Залежність відносного відхилення $\delta, \%$ від середнього значення зусилля відриву та чистоти поверхні електродів

Цей же процес сприяє збільшенню мікрощільностей в окремих точках поверхні, що призводить до подальшого збільшення шорсткості і, як наслідок, утворення порошоків.

Доочищення або електрополірування електродів дає можливість покращити параметри процесів (збільшити вихід по

струму) після очищення електродів відновлюється первинне значення виходу по струму та продуктивність. Оцінка якості осадженої міді визначалась проведенням мікроструктурних досліджень. Від осадженої пластини відрізали дві пластинки розміром 10×10 мм і заливали епоксидною смолою.

Мікроструктура осадженої міді досліджена на мікроскопі марки МИМ-7 і сфотографована. На рис. 4.15 подана мікроструктура осадженої міді (поздовжній переріз). При огляді зразків була виявлена мікроструктура, яка дозволяє охарактеризувати зразки наступним. Зовнішня поверхня чиста, добре відмита від залишків електроліту та шлаків, не має нальоту сульфатів міді. Не виявлено дендритних наростів грибовидної форми, а також великих наростів пористої міді.

На рис. 4.16 показано мікроструктуру поверхні пластини (мікрошліф вирізано поперек пластини), яка дозволяє виявити пори, переважна більшість яких має краплеподібну форму. Окремі з них мають вигляд наскрізних каналів. Пори рівномірно розміщені на поверхні зразка, їх діаметр не перевищує 10-20 мкм. Дослідження мікрошліфа, вирізаного в поперечному напрямку мідної пластини, дозволило виявити наявність щільних шарів, які відрізняються своєю будовою.

Перший шар утворився на початку зародження зони нарощування при високій початковій щільності струму і має дрібнозернисту структуру. Ширина цієї зони 12-14 мкм, розмір зерен не перевищує 1-2 мкм.

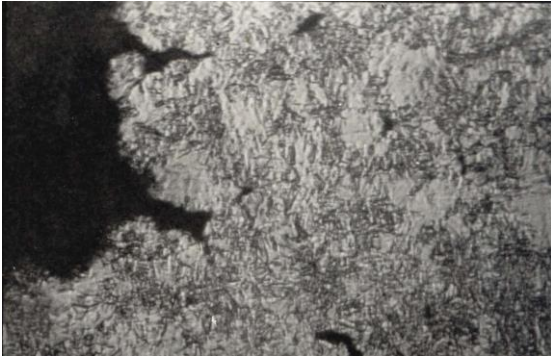


Рис. 4.15 – Мікроструктура осадженої міді (поздовжній переріз), збільшено $\times 120$



Рис. 4.16 – Мікроструктура осадженої міді (поперечний переріз) міді, збільшено $\times 120$

Другий шар складається зі стовпчастих дендритів. Гілки дендритів мають довжину 7-8 мкм, а висота самих дендритів сягає 40-50 мкм. При великій товщині осаду відбувається повне зрощення дендритів. Шар стовпчастих дендритів зберігає компактність до досягнення дендритами довжини 30-35 мкм, після чого з ростом дендритів втрачається щільність шару і він набуває дірчатості. Однак цей факт не є визначальним і не перешкоджає використанню осадженої міді в якості електродів, чи переплавку її з подальшим використанням в якості провідникового та конструкційного матеріалу [204].

4.3. Дослідження очищення та відновлення відпрацьованих хромовмісних розчинів

З метою визначення оптимальних умов для повторного використання водних розчинів хроматування проводились дослідження, які наведені нижче.

Найбільш поширеним в практиці є метод електрохімічного відновлення іонів Cr(VI) із застосуванням нерозчинних анодів для обробки технологічних розчинів з великими концентраціями Cr(VI) (більш 2%). Електроліз виконується свинцевими анодами, що не піддаються електролітичному розчиненню. Застосовують аноди з Pb чи Pb-Sb сплаву. Катоди – з легованої сталі. У присутності іонів Fe(III) катодний процес відновлення Cr(VI) до Cr(III) інтенсифікується й одночасно йде анодний процес окиснювання Cr(III) до

Cr(VI). Електроліз найчастіше ведеться в бездіафрагменому непроточному електролізері періодичної дії зі свинцевими анодами [206].

На основі хімічного аналізу на вміст катіонів і аніонів, виміру величини рН розчинів через рівні відрізки часу експлуатації розчину отримані залежності зміни концентрації домішок і основних компонентів, а також величини рН у процесі експлуатації зазначених ванн. Установлено робочі межі величини рН хромовмісних розчинів і припустимі кількості домішок, що дозволяють одержувати якісну обробку поверхні деталей.

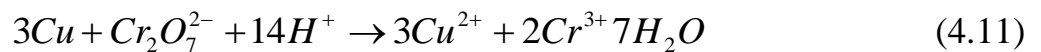
У табл. 4.8 приведені склади і величини рН відпрацьованих електролітів хромування. З даних таблиці видно, що основними домішками в них є іони Fe^{3+} і Cu^{2+} , а також іони Cr^{3+} . Перехід іонів заліза в електроліт відбувається, в основному, завдяки декапуванню залізних деталей перед хромуванням безпосередньо в робочій ванні. У свою чергу це сприяє утворенню в електроліті підвищеної кількості іонів Cr^{3+} , у результаті чого відбувається нейтралізація електроліту і підвищення величини рН до рН=0,5- 0,8.

Щоб зменшити негативний вплив іонів-домішок, коригування електроліту хромування виконують з розрахунку не тільки компенсування втрати CrO_3 на одержання хромових покриттів і виносу з деталями, але і на підвищення загальної кислотності електроліту. У результаті основних процесів обробки і проміжного коригування у ванні накопичується значна кількість основних компонентів і домішок. Так, в окремих ваннах концентрація CrO_3 замість 200- 250 г/дм³ досягає 300- 400 г/дм³, а вміст іонів Fe^{3+} досягає 3,0- 10,0 г/дм³. Кількість домішок коливається в межах 5- 10 г/дм³ по Fe^{3+} і Cr^{3+} . Наявність іонів у кількості від 15 до 20 г/дм³ допускається в електроліті в тих випадках, коли вимоги до якості покриттів невелике або доведення покриттів відбувається шляхом подальшої механічної обробки. В електролітах хромування, що містять крім основного компонента CrO_3 , добавки у вигляді $SrSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ і NH_3 , припустима кількість домішок важких металів трохи менше, порядку 5- 10 г/дм³. Час експлуатації електролітів твердого хромування

при безперервній роботі ванни ємністю 1- 3 м³ складає 45- 60 діб, після чого вміст ванни цілком або частково зливають і заміняють свіжим розчином.

Більший термін служби мають розчини освітлення. Експлуатація таких розчинів у залежності від обсягу ванни досягає 60- 90 діб.

Зазначені розчини поступово збагачуються іонами металу, що розчиняється, і Cr^{3+} , що сприяють нейтралізації розчинів і виходу їх з ладу. Процес розчинення міді відбувається за реакцією



Травлення цинку і кадмію в хромовмісних розчинах відбувається аналогічно. Слід зазначити, що в даному випадку хромовмісні компоненти розчинів (CrO_3 , $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$) частково відновлюються до стану трьохвалентного хрому. При цьому вони практично не витрачаються, за винятком виносу з ванни з деталями при промиванні.

Таблиця 4.8 – Склад і величина рН відпрацьованих електролітів хромування

Концентрація, г/дм ³					Величина рН електроліту	
CrO_3	H_2SO_4	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	вихідного	відпрацьованого
250-350	3,0-5,0	10-15	10-20	1-2	< 0	0 - 0,8
220-270	2,5-3,5	3-7	5-8	1-4	< 0	< 0 - 0,5
300-370	2,5-3,5	3-5	3-7	2-3	< 0	< 0 - 0
120-150	1,5-2,0	3-5	3-5	2-3	< 0	0

У розчині спостерігається зростання концентрації іонів Cu^{2+} від 0 до 11 г/дм³ і Cr^{3+} від 0 до 8 г/дм³ за рахунок протікання реакції 1, а також відбувається коливання концентрації CrO_3 . Оскільки концентрацію CrO_3

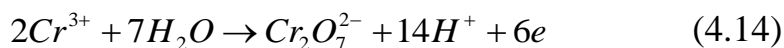
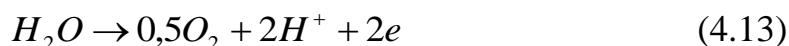
коригують періодично під час експлуатації, то на кривій спостерігаються спади і підйоми, викликані експлуатацією розчину і коригуваннями. Величина рН безупинно зростає, за винятком двох спадів, обумовлених коригуванням розчину за допомогою хромового ангідриду і сірчаної кислоти. Таким чином, у розчині травлення міді відбувається підвищення концентрації основних компонентів і домішок.

В основі електрохімічного очищення і відновлення відпрацьованих хромовмісних розчинів лежить метод електролізу з нерозчинним анодом у ванні з розділеною напівпроникною діафрагмою анодним і катодним просторами. Сутність технології полягає в осадженні домішкових металів у виді нерозчинних сполук за рахунок створення лужного середовища в катодному просторі в процесі електролізу. Одночасно в анодному просторі утворюється концентрований розчин хромової кислоти (CrO_3).

Наведені криві (рис. 4.17, 4.18, 4.19), що характеризують зміну величини рН аноліту і католіту в залежності від питомої кількості електрики, котра пройшла через ванну (а-годин/дм³) для розчинів з вихідним значенням рН 0,3 0,6 і 1,0, при цьому, після проходження 10 а-годин/дм³ електрики католіт підлогується до рН 3,0- 3,2 за рахунок нейтралізації вільної кислоти в розчині шляхом розряду на катоді іонів водню за реакцією:



Подальший електроліз супроводжується зменшенням кислотності католіту або незначним її збільшенням і сталістю, що може бути пов'язано з підвищеною доставкою в катодний простір іонів H^+ з аноліту. У процесі електролізу розчин підкисляється за рахунок виділення кисню й окиснювання іонів Cr^{3+} до Cr^{6+} за реакціями:



Зниження величини рН у католіті може також відбуватися за рахунок зменшення частки струму, що витрачається на виділення водню за реакцією 2,

оскільки вже при рН 1,3- 1,5, на катоді виділяються осади хрому і міді, а крім того, зі збільшенням рН розчину можливе утворення гідросокомплексів міді, заліза і тривалентного хрому, що також сприяє підкисленню розчину.

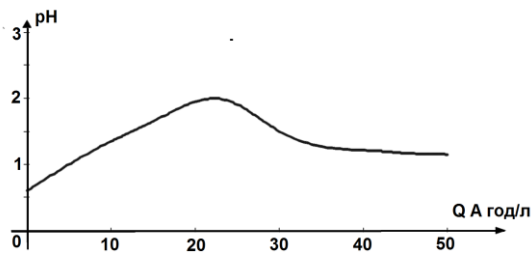


Рис. 4.17 – Вплив матеріалу катода на залежність зміни величини рН від кількості пропущеної електрики

Зміна співвідношення обсягу анодного і катодного просторів істотно впливає на величину і швидкість залугування і підкислення розчину.

Так, щоб досягти в католіті величини рН, близької до 3, потрібно близько 23 А-год/дм³, при співвідношенні об'ємів $V_k : V_a = 1:5$ і приблизно 45-50 А-год/дм³ - при $V_k : V_a = 1:1,5$. У випадку збільшення об'ємів католіту відносно об'ємів аноліту до 4:1 досягти зазначеної величини рН взагалі не вдається, оскільки вже при рН, рівному 2, спостерігається накопичення кислотності, що не адекватно зміні величини рН. Спроба підвищити лужність католіту шляхом заміни розчину в аноліті на більш лужний розчин при рН = 0,6 не призвела до бажаних результатів, оскільки значення рН у католіті після заміни аноліту підвищується дуже повільно і досягає лише величини, рівної 2,5-2,6, що вказує на переважаючий вплив на процес підлугування катодних реакцій і реакцій в об'ємі електроліту в катодній зоні в порівнянні з процесом електропереносу іонів H^+ з анодної зони. У свою чергу зменшення об'єму анодної зони у порівнянні з катодною також сприяє найшвидшому і більш глибокому підкисленню водного розчину.

В зв'язку з тим, що процес підлугування, в основному, визначається швидкістю виділення газоподібного водню, простежували вплив на цей процес катодних матеріалів, що володіють різною величиною перенапруги водню. З рис 4.17 та рис.4.18 видно, що криві зміни величини рН у католіті для мідного й алюмінієвого катодів мають однаковий хід. У процесі електролізу на всіх

катодах відбувається виділення осаду, а на мідному наприкінці електролізу осад утвориться в об'ємі католіту.

Потенціодинамічні виміри дозволяли більш детально вивчити закономірності виділення водню й осаду на катодах з різних металів. З досліджень випливає, що на мідному катоді процес йде з найменшою перенапругою, при цьому поляризаційна крива, яка зсунута ліворуч в порівнянні з сталевими катодами та катодами з алюмінію, має три підйоми і дві площадки.

Перший підйом, що спостерігається при $\mathcal{E} = -0,4$ В, відповідає, очевидно, реакції відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} - іонів, а перша площадка граничному струму для даного процесу. Далі другий підйом слід зв'язати з відновленням Cr^{6+} до Cr^{3+} і Cu^{2+} до Cu^+ , частково можливо і відновлення хрому до металу, що підтверджується візуально. Третій підйом при $\mathcal{E} = -1,3$ В відповідає сумарному процесу виділення осаду і водню, при цьому осад на катоді має неметалічний вигляд. Аналогічна картина спостерігається для катоду зі сталі 3, за винятком другого підйому кривої і площадки, що у даному випадку відсутні, а процес виділення водню й осідання відбувається при більш негативному значенні потенціалу, рівному $-1,5$ В.

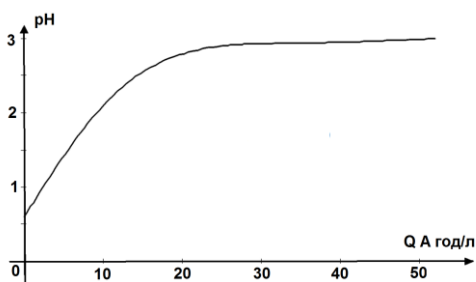


Рис. 4.18 – Залежність величини рН від питомої кількості пропущеної електрики (матеріал катоду-мідь)

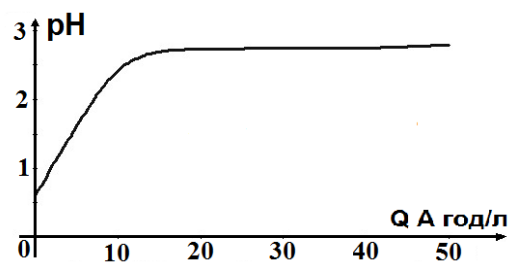


Рис. 4.19 – Залежність величини рН від питомої кількості пропущеної електрики (матеріал катоду-алюміній)

На поляризаційній кривій знятої для алюмінієвого катоду дві перші площадки відсутні, а виділення осаду і водню протікає при потенціалі $-1,75$ В. Ділянка кривої, що відповідає спільному виділенню осаду і водню, має найменший нахил у випадку мідного, а найбільший – у випадку алюмінієвого катоду, що

підтверджують отримані при електролізі результати за швидкості залуговування катодної зони. Початок виділення осаду на всіх катодах спостерігається при приблизно однаковій щільності струму в межах 30-40 mA/cm^2 . Поляризаційні криві знімали також на катодах, покритих осадом, безпосередньо після осадження, після 10 хв витримки, а також через 2 год після нанесення осаду, що висушували на повітрі. З дослідів, знятих на осадах, нанесених на сталеві катода, видно, що перший підйом, що відповідає процесу відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} - іонів, спостерігається при $\mathcal{E} = -0,5 \text{ В}$ і триває до $i_k = 80 \text{ mA}/\text{cm}^2$, після чого у даному процесі виникає площадка граничного струму, а потім другий підйом, що відповідає виділенню осаду і водню. У випадку зняття кривої на катоді з осадом після осадження і 10- хвилинної витримки на повітрі перший підйом триває довше до значень величини струму i_k , рівному $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$, після якого спостерігається спад до $i_k = 90 \text{ mA}/\text{cm}^2$, а потім новий підйом при $\mathcal{E} = -1,5 \text{ В}$, що відповідає виділенню осаду на сталевому катоді. Було також встановлено, що за перші 10 хв величина стаціонарного потенціалу на катоді з осадом змінюється від $-0,2$ до $+0,15 \text{ В}$ незалежно від матеріалу підкладки. При витримці електрода з осадом на повітрі протягом двох годин після і при наступній його поляризації крива наближається до поляризаційної кривої для виділення осаду на алюмінієвому катоді, при цьому величина стаціонарного потенціалу в даному випадку дорівнює $\sim 0,0 \text{ В}$. Поводження електродів, покритих осадом, можна, таким чином, порівняти з поведженням окисленого електрода, наприклад, алюмінію, запасивованного окисною плівкою. Як було встановлено хімічним аналізом, отримані осади переважно складаються із міді й хрому і при його розчиненні в кислоті утворюють іони Cu^{2+} і Cr^{3+} . В процесі електролізу відпрацьованих хромвмісних розчинів в анодному просторі відбувається окиснювання іонів Cu^{3+} до Cr^{6+} , а в катодному- осадження сплаву мідь- хром або залізо- хром, у результаті чого розчин піддається очищенню від іонів міді і заліза приблизно на 15- 20 %.

Щоб підвищити ступінь очищення відпрацьованих хромвмісних водних

розчинів від домішок важких металів, варто скористатися стаціонарним варіантом електролізу, при якому відпрацьований електроліт або водний розчин заливають у катодну зону електролізера, розділеного напівпроникною діафрагмою на катодний і анодний простори, а в анодну зону цей же електроліт або розчин розведений водою в 20–50 разів. Об'єми анодної і катодної зони повинні бути приблизно рівні. Електроліз ведеться до утворення в католіті нерозчинного осаду домішок, а в аноліті- чистого концентрованого розчину хромової кислоти, котрий передбачається використовувати в робочій ванні. По закінченні електролізу католіт звільняється від осаду шляхом фільтрування і може слугувати анолітом для послідуєчого процесу очистки нової порції відпрацьованого розчину або електроліту. Його можна також змішати з анолітом або додавати в робочу ванну як технічну воду

Режим процесу і співвідношення робочих об'ємів католіту й аноліту визначається вихідним складом відпрацьованого електроліту чи водного розчину. Цей варіант очищення і відновлення електроліту твердого хромування був випробуваний на макетному зразку ванни електрохімічного очищення на одному з заводів України.

Примітка. Вихідні сполуки електролітів хромування, г/дм³:

- 1, 2-“стандартний”: CrO_3 - 200- 250, H_2SO_4 - 2,0- 2,5;
 3- “саморегулюючий”: CrO_3 - 250, $SrSO_4$ - 5,5- 6,0, $K_2Cr_2O_7$ - 4,5- 5,0,
 NH_3 (25%) - 10-15; CrO_3 - 120- 150, SO_4^{2-} - 1,5- 2,0, Sr^{2+} - 3- 5.

Регенерація відпрацьованих розчинів хромування проводиться з метою видалення іонів цинку, що накопичуються в процесі експлуатації, хрому (III), і повернення назад у технологічний процес утримуючі токсичні з'єднання хрому (IV) розчину пасивування з відновленими робочими властивостями.

Дослідно-промислові випробування регенерації розчину хромування цинкових покриттів проводились в трикамерному електролізері, зображеному на рис 4.20. Електролізери виготовлені з вініласту, розділеними катіоннобмінними мембранами 6 (МК-40л) на три камери обсягом близько 100 л кожна. У

середню (анодну) камеру 3 розміщують відпрацьований розчин хроматування, а в бічні (катодні) камери 2-розчин сірчаної кислоти концентрацією 5-10%. Як анод 5 використовують діоксид марганцю, покладений на титанову основу, як катода 4 - свинець. У процесі відновлення водного розчину хроматування здійснюється перенос через катіоннообмінну мембрану іонів Zn^{2+} , Cr^{3+} і з анодного простору в катодний. На аноді протікає реакція виділення кисню з утворенням іонів водню.



Реакція окиснювання тривалентного хрому в хром (VI) на аноді з діоксида марганцю протікає з дуже низьким виходом по струму, що виключає можливість його подальшого використання.

На відновлення направлявся розчин хроматування наступного складу: хромовий ангідрид - 8-9 г/л, хром (III) 1-1,2 г/л, Zn^{2+} -2,6-2,7 г/л, азотна кислота 3-7 мл/л, сірчана кислота - 0,3-0,5 мл/л, рН- 1,4-1,45 у кількості 70 л. Струмове навантаження на електролізер – 50 А. Напруга 9-15 В. У процесі електролізу визначали зміну концентрацій хрому (III), іонів цинку, хромового ангідриду і кислотність розчину. Дані досліджень представлені в табл. 4.9.

В процесі відновлення проходить зміна вмісту іонів цинку, хрому (III) і водню. Зменшення концентрації цинку і хрому (III) відбувається пропорційно їх еквівалентам (тобто з однаковим виходом по струму) і сповільнюється з часом електролізу в міру зниження вмісту Zn^{2+} та Cr^{3+} в розчині, що відновлюється. Це явище пояснюють збільшенням кислотності розчину поряд з падінням концентрації іонів цинку і хрому. Накопичення іонів водню відбувається в результаті протікання анодної реакції (I) виділення кисню. Через мембрану в катодний простір видаляється менша кількість іонів водню, ніж утворилося в анодній камері, тому що разом з ними виділяються й іони цинку і хрому (III) (рис. 4.20). Кількість накопичених в водному розчині іонів еквівалентна кількості вилучених у катодну камеру іонів Zn^{2+} та Cr^{3+} . Цей процес є зворотним процесом хроматування, при якому утворюються іони цинку і хрому і витрачаються іони водню.

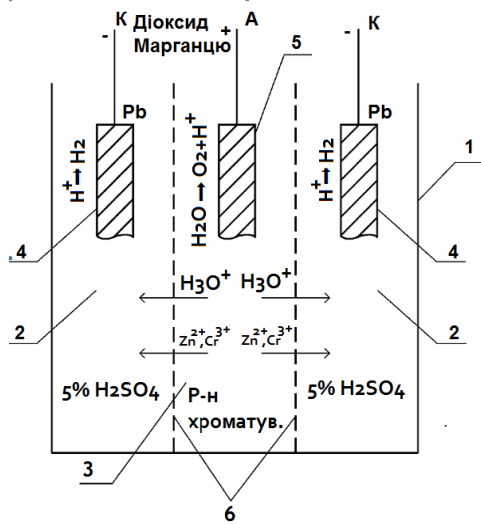


Рис. 4.20 – Схема електролізера для відновлення розчинів хроматування:

- 1 – корпус; 2 – катодні камери;
- 3 – анодна камера; 4 – катоди;
- 5 – анод; 6-катіонообмінна мембрана.

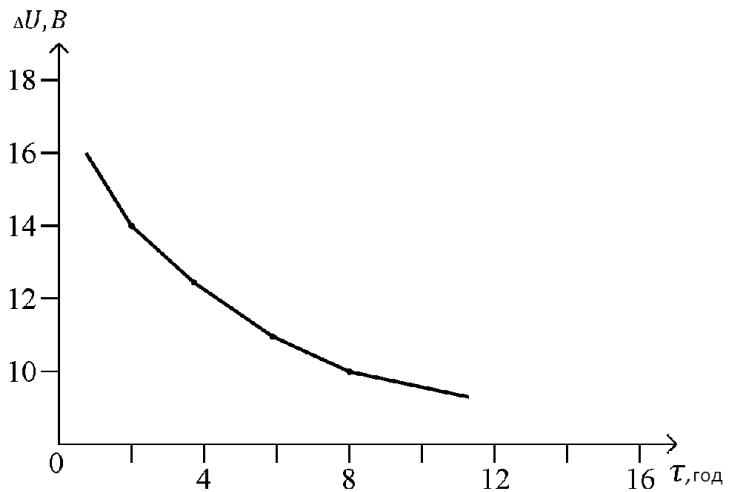


Рис. 4.21 – Залежність напруги на електролізері від часу електролізу

Таким чином, у замкнутому циклі "хроматування-відновлення-хроматування" кислотність розчину

може автоматично підтримуватися в технологічних межах і не вимагає коригування. Однак, при накопиченні іонів водню в процесі відновлення відпрацьованого водного розчину сильно знижується вихід по струму при переносі іонів Zn^{2+} та Cr^{3+} через мембрану в катодний простір, тому що рухливість іонів водню більша, ніж іонів цинку і хрому. Якщо розглянути вихід по струму при переносі іонів цинку і хрому через мембрану в залежності від зміни концентрації іонів металів від початкової C_0 до поточної C_n ($C=C_n-C_0$) і від попередньої концентрації до наступної C_n ($C=C_n-C_{n-1}$),- слід зробити висновок, що сумарний вихід по струму на початку процесу регенерації складав 50%, то вихід по струму наприкінці менш 10%, що призводить до значного збільшення витрати електроенергії.

При електродіалізі розчину хроматування відбувається незначне збільшення концентрації хромового ангідриду в середній камері. Враховуючи, що на діоксидмарганцевому аноді хром (III) практично не окиснюється,

концентрація хрому (III) підвищується, в основному, в результаті зменшення об'єму відновленого розчину за рахунок видалення води через мембрану і випару з дзеркала електроліту.

Через низьку електропровідність розчину хроматування (невеликі концентрації компонентів) напруга на електролізі в початковий момент досить висока та досягає 15-16 В. В міру нагромадження іонів водню електропровідність розчину збільшується і напруга на електролізері (при постійному струмовому навантаженні), помітно знижується, що пов'язано також із розігрівом розчину при електролізі (до 35°C).

У табл. 4.8 приведені порівняльні дані, що стосуються стійкості хроматних плівок, отриманих з регенованих розчинів і питомої витрати електроенергії, необхідної для відновлення водного відпрацьованого розчину, а в табл. 4.9 результати випробувань установки регенерації розчину хроматування.

Таблиця 4.8 – Порівняльні дані, що стосуються стійкості хроматних плівок

Параметри		Дослід 1	Дослід 2
Склад регенованого розчину, г/л	C_{CrO_3}	9,16	9,54
	$C_{Zn^{2+}}$	0,1	0,97
	$C_{Cr^{3+}}$	0	0,30
	pH	0,78	0,87
Стійкість хроматного покриття, хв		4,0-4,5	3,5-4,0
Питома витрата електроенергії, квт.г/м ³		280-300	120-140

Стійкість хроматної плівки визначали методом краплі за державним стандартом після обробки цинкового покриття в регенованому розчині хроматування протягом 30 с і відповідає нормативним документам [193].

Таблиця 4.9 – Результати випробувань регенерації розчину хроматування

Показник		Дослід 1			Дослід 2				
Тривалість електролізу, год		–	10	34	–	2	4	7	14
Кількість електрики, А·год/л		–	7,1	24,3	–	1,45	2,90	5,0	10,0
Концентр а-ція цинку	$C_{Zn^{2+}}$, г/л	2,60	1,17	0,1	2,66	2,21	1,88	1,56	0,975
	$C_{Zn^{2+}}$, г·екв/л	8,0	3,6	0,32	8,2	6,8	5,8	4,8	3,0
Концентр а-ція хрому	$C_{Cr^{3+}}$, г/л	1,08	0,42	0	1,17	0,945	0,778	0,608	0,30
	$C_{Cr^{3+}}$, г·екв/л	6,24	2,42	0	6,75	5,45	4,49	3,51	1,73
Сумарна концентрація іонів хрому і цинку		14,2	6,02	0,32	14,95	12,25	10,25	8,31	4,73
рН розчину		1,43	0,94	0,78	1,41	1,19	1,09	1,0	0,87
Концентрація іонів водню		3,71	11,6	16,8	3,89	6,39	8,19	10,0	13,4
Зміна концентрації цинку		–	4,4	7,68	–	–1,4	–2,4	–3,4	–5,2
		–	4,4	3,28	–	–1,4	–1,0	–1,0	–1,8
Зміна концентрації хрому		–	–3,82	– 6,24	–	–1,3	–2,26	–3,24	–5,02
		–	–3,82	– 2,24	–	–1,3	–0,96	–0,98	–1,78
Сумарна зміна концентрації цинку і хрому (III)		–	–8,22	– 13,9	–	–2,7	–4,66	–6,64	– 10,22
		–	–8,22	–5,7	–	2,7	–1,96	–1,98	–3,58
Зміна концентрації іонів водню		–	7,9	13,1	–	2,5	4,3	6,1	9,5
		–	7,9	5,2	–	2,5	1,8	1,8	3,4
Середній вихід по струму цинку		–	0,16	0,08	–	0,26	0,22	0,18	0,13
		–	0,16	0,05	–	0,16	0,18	0,12	0,10
Середній вихід по струму хрому		–	0,14	0,06	–	0,14	0,11	0,18	0,13
		–	0,14	0,04	–	0,14	0,18	0,12	0,10
Сумарний середній вихід по струму при переносі іонів цинку і хрому через мембрану		–	0,30	0,14	–	0,50	0,43	0,36	0,26
		–	0,30	0,09	–	0,50	0,36	0,24	0,20

4.4. Математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів без скидів стічних вод у навколишнє середовище

Процес відновлення водних розчинів травлення, який розглядався в моїй роботі, представлений для захисту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук "Розробка локального замкненого циклу використання води в лініях травлення друкованих плат" був використаний для створення замкненого циклу при травленні друкованих плат, при цьому мідь мала бути виділена на катоді регенераційної установки. Подальші дослідження показали, що стравлена мідь без її виділення в спеціальній установці може бути використана для металізації плат. Це дасть змогу зменшити витрати електроенергії та перейти від переплавки до безпосереднього використання міді в технологічному процесі, що в свою чергу зменшить навантаження на НПС.

Відомо, що при металізації друкованої плати (ДП), а також при покритті катоду апарату відновлення водних розчинів, як провідниковий шар, широко використовується гальванічна мідь. При цьому залежно від основних вимог, що пред'являються до покриття, для електрохімічного міднення використовують різні електроліти. Так вживання пірофосфатних електролітів через їх високу розсіюючу здатність дозволяє одержувати рівномірні мідні осади хорошої якості, проте швидкість електроосадження при цьому порівняно мала. Сірчаноокислі і борфтористоводородні електроліти мають невисоку розсіюючу здатність, але процес міднення в таких електролітах можна організувати з високою швидкістю. Тим часом у виробничих умовах швидкість електролізу має не менш важливе значення, ніж рівномірність покриття. Тому використання електролітів, що дозволяють вести процес при високій густині струму (не дивлячись на деяке погіршення рівномірності), може виявитися цілком виправданим. Проте, використання високої густини струму при електроосадженні міді з електролітів з недостатньо високою розсіюючою здатністю для деякого класу зразків ДП обмежено. Особливо це стосується ДП з нерівномірною густиною друкованого монтажу. Деякі ділянки (з розрідженим

монтажем) такої плати піддаються дії густини струму, що перевищує граничний, внаслідок чого на таких ділянках можливе утворення губчастих осаджень. З другого боку, на ділянках ДП з щільним монтажем густина струму може виявитися неприйнятно низкою, що веде до ускладнення рівномірного зародкоутворення кристалів міді і відповідного зниження якості осаду. Крім того, покриття на таких ділянках може виявитися тонше мінімально допустимої товщини. Із сказаного виходить, що процес нанесення гальванопокриття на поверхні контактних майданчиків і в отворах ДП повинен бути організований так, щоб максимальна і мінімальна густини струму ПП не перевищували і не опускалися нижче за допустимі значення [108, 242, 261, 298].

Один з шляхів інтенсифікації процесів металізації ДП для створення автоматизованого обладнання, реалізований в електролізерах, забезпечує посилене перемішування водного розчину в приелектродному шарі за допомогою прокачування його вздовж ДП або перпендикулярно її поверхні. Проте, інтенсивне перемішування водного розчину поблизу електроду призводить до зменшення товщини дифузійного шару, а отже, до зниження дифузійних обмежень та до перерозподілу струму поверхнею ДП, особливо для ДП з нерівномірним друкованим монтажем. Виникає проблема нерівномірного розподілу струму і металу на ДП [84-87].

Крім того, для посилення перемішування і підвищення густини катодного струму зменшується міжелектродна відстань, внаслідок чого можливий вплив анодної поляризації на катодний розподіл струму. Відомо, що такий вплив не однозначний і залежить від геометричних форм електролізера.

На основі викладеного необхідно виконати дослідження впливу:

- інтенсивності перемішування,
- анодної поляризації,
- середньої густини струму, на рівномірність і характер розподілу струму по поверхні ДП різної складності друкованого монтажу.

Використано для дослідження методи математичного моделювання і розрахунку електричного поля в електролізері, представленому у вигляді плоскої моделі (рис. 4.22).

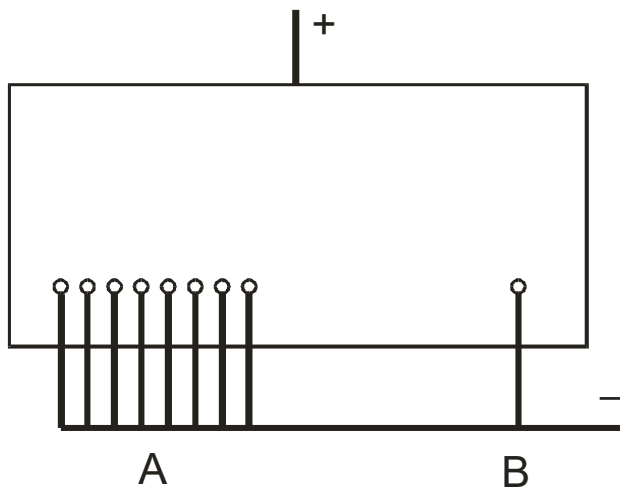


Рис. 4.21 – Комірка, що моделює друковану плату

Як метод розрахунку вибрано метод інтегральних рівнянь для вирішення диференціального рівняння Лапласа з відповідними, граничними умовами. Правомірність математичних моделей і результатів розрахунків підтверджена експериментально для випадку електроосадження міді з сірчаноокислого електроліту на поверхню ДП

з монтажем, що відповідає II класу складності.

Дослідження проводили при моделюванні процесу електроосадження міді з розчину сірчаноокислого, борфтористоводневого, пірофосфатного і етилендіамінового електролітів.

Вказані розчини широко застосовуються особливо в зарубіжній, вітчизняній практиці та мають свої переваги, серед яких можна відмітити досить високу розсіювальну здатність, що має велике значення для процесу покриття. Далі переваги представлено по кожному з досліджуваних розчинів.

Представимо електролітичну комірку плоскою областю з межею γ , що складається з поляризованого катода γ_k , поляризованого анода γ_A і ізолятора

$$\gamma_A. \quad I_k = f(\tau_k), \quad I_A = f_2(\tau_A).$$

Серед характеристик представлені:

- таблично задані катодна і анодна поляризаційні криві,
- I_k, I_A - нормальні складові катодної і анодної густини струмів,
- τ_k, τ_A - величини поляризації катода і анода.

Проведемо масштабні перетворення, поклавши

$$x/l = X, y/l = Y, n/l = N, \quad (4.16)$$

де, n - внутрішня нормаль до межі γ ;

l - деякий лінійний розмір,

x, y - декартові координати.

Якщо $\tau_k = U$, то нормальна складова густини струму

$$I = 1/\rho l \cdot \frac{\partial u}{\partial N}, \quad (4.17)$$

де, ρ - питомий опір електроліту.

Відповідну крайову задачу для функції U зведемо до інтегрального рівняння

$$U(x_0, y_0) = \frac{1}{n} \left[\int_{\gamma} U \cdot K dS - \int_{\gamma} \psi(U) \cdot K_2 dS \right] \quad (4.18)$$

Тут

$$\psi(U) = \begin{cases} 0, & \text{якщо } (x, y) \in \gamma_H \\ \rho f_1(U), & \text{якщо } (x, y) \in \gamma_k \\ -\rho f_2(P-U), & \text{якщо } (x, y) \in \gamma_A \end{cases} \quad (4.19)$$

$$P = P_{MA} - (\Delta P_K + \Delta P_A), \quad (4.20)$$

де, P_{MA} - потенціал матеріалу анода;

$\Delta P_k, \Delta P_A$ - рівноважні скачки потенціалу у відсутності струму).

$$\begin{aligned} K_1 &= K_1(X_0, Y_0, X, Y) = \frac{\partial \ln \frac{1}{2}}{\partial N} \\ K_2 &= K_2(X_0, Y_0, X, Y) = -1/2 \ln[(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2], \\ r &= \sqrt{(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2} \end{aligned} \quad (4.21)$$

де, X_0, Y_0 - деяка точка межі;

γ ; X, Y - точка межі \mathcal{Y} , що відповідає значенню параметра S .

У разі заданого струму I_0 , що протікає через комірку, виникає додаткова умова:

$$\int_{\gamma_k} f_1(U) dS = -I_0 \rho \quad (4.22)$$

Для переходу від інтегрального рівняння до дискретної системи нелінійних рівнянь, вирішено задавати межу у вигляді безлічі опорних орієнтованих відрізків, що визначається координатами початку і кінця. Таким чином, в загальному випадку межа області представлена ламаною лінією. Розглянемо на межі дві точки: будемо, вважати, що відрізок орієнтований позитивно, якщо при русі від початку до кінця область електролітичної комірки залишається зліва. Така орієнтація опорного відрізка дозволяє однозначно визначити його внутрішню нормаль. Якщо a_x, a_y - координати одиничного вектора, що визначає опорний відрізок, то координати N_x, N_y - одиничного вектора внутрішньої нормалі до опорного відрізка можна визначити з умови, що скалярний добуток цих векторів рівний нулю, а векторний добуток - одиничному вектору, направленому у бік позитивної частини осі Z , тобто:

$$\begin{aligned} a_x N_x + a_y N_y &= 0 \\ -a_y N_x + a_x N_y &= 1 \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\text{Звідси: } N_x = -a_y / (a_x^2 + a_y^2); N_y = a_x / (a_x^2 + a_y^2) \quad (4.24)$$

При переході до системи нелінійних рівнянь відносно значень $U_i = U(X_i, Y_i)$ у центрах опорних відрізків γ_i , так само як і в роботах [110, 140] вважатимемо, що U на опорному відрізку постійно і приблизно рівно $U_i, \psi(U) \approx \psi(U_i)$ (i - номер опорного відрізка). Тоді система для визначення U_i прийме вигляд:

$$U_i = \frac{1}{n} \left[\sum_{j=1}^k a_{ij} U_j - \sum_{j=1}^k b_{ij} \psi(U_j) \right] (i=1, \dots, k), \quad (4.25)$$

$$\text{де, } a_{ij} = \int k_1(X_i, Y_i, X_j, Y_j) dS; b_{ij} = \int k_2(X_i, Y_i, X_j, Y_j) dS \quad (4.26)$$

K - загальне число опорних відрізків.

Інтеграл від ядра K_T чисельно рівний куту, під яким відрізок j йде з точки i . Його знак співпадає із знаком скалярного добутку вектора внутрішньої нормалі j - опорного відрізка і вектора, що йде з точки j в точку i ; інтеграл від ядра K_2 обчислювався аналітично. Якщо опорний відрізок не паралельний осі Y , то його можна визначити рівнянням:

$y = cx + d$, $a \leq x \leq b$ (де, a , b , c , d - деякі константи).

$$\text{Звідси: } \int_{\gamma_i} \ln[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2] dS = V_1 + c^2 \int_a^b \ln[(x - x_i)^2 + (cx + d - y_i)^2] dx \quad (4.27)$$

Якщо відрізок паралельний осі Y , то його рівняння

$x = d$, $a \leq y \leq b$ (де, a , b , d - деякі константи)

$$\text{і тоді: } \int_{\gamma_i} \ln[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2] dS = \int_a^b \ln[(d - x_i)^2 + (y - y_i)^2] dy \quad (4.28)$$

Для вирішення системи застосовували метод Ньютона з автоматичним вибором параметра.

Ванна для електролітичної металізації ДП для проведення розрахунків з метою вивчення розподілу струму по поверхні моделювалася двомірною електролітичною коміркою, що імітує горизонтальний перетин плати. Відрізки катода плоскої шийки моделювали електропровідні ділянки плати.

Адекватність розподілу струму (металу), що розраховували і дійсного, по поверхні ДП підтверджується кривими, наведеними на рис. 4.22. Розрахунок розподілу струму в модельній комірці здійснюється методом інтегральних рівнянь для випадку електроосадження міді на відрізках катода з сірчаноокислого електроліту.

Поляризаційна крива приведена на рис. 4.23. Для проведення експерименту були взяті ДП завтовшки 1,6 мм з отворами діаметром 0,8 мм. Електропровідна поверхня плати складалася з контактних майданчиків, провідників і циліндрових отворів. На стінці отворів заздалегідь хімічним шляхом наноситься шар міді завтовшки 2-3 мкм. Зразки плати покривалися в сірчаноокислому електроліті впродовж 60 хв. Зовнішній вигляд осаду оцінювали візуально і під збільшенням в 50...100 раз.

Товщина і рівномірність розподілу осаду на поверхні і за глибиною отворів ДП визначали за допомогою шліфів. Виміри товщини покриття по поверхні ДП проводилися таким чином. Для отримання шліфа ДП розбивалися на дев'ять областей (вісім в щільній частині плати, одна - в розрядженій), які

відповідали дев'яти відрізкам катода модельній комірці. В кожній області визначалися усереднена товщина покриття. Слід зазначити, що при середній густині струму, що дорівнює $1,5 \text{ A/дм}^2$, на розрядженій ділянці плати спостерігається погана якість покриття. Покриття темне, шорстке, помітні нарости.

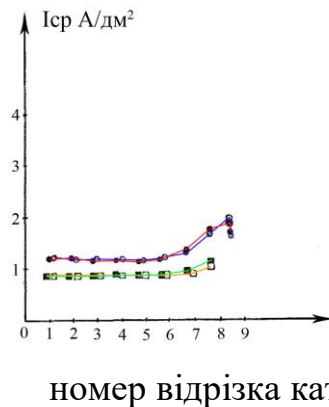


Рис. 4.23 – Розподіл густини струму на відрізках катода комірки, що моделює друковану плату:

1. $I_{\text{ср}} = 1 \text{ A/дм}^2$; розрахунок; експеримент.
2. $I_{\text{ср}} = 1,5 \text{ A/дм}^2$; розрахунок; експеримент

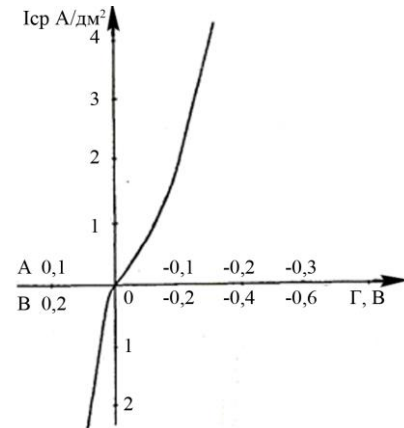


Рис. 4.24 – Поляризаційна крива сірчаноокислого електроліту мідніння: Склад: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -220; H_2SO_4 -50; $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ (мл/л)-10; $\rho = 7,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Розподіл струму і осаду на поверхні друкованої плати при металізації.

Необхідність вивчення розподілу струму і осаду на поверхні ДП виникає в першу чергу у разі різної густини (рівномірності) друкованого монтажу (ДМ) контактних майданчиків. Ділянки з розрядженим ДМ піддаються дії густини струму іноді перевищуючих граничний, внаслідок чого на таких ділянках можливе утворення губчастих, неякісних осадів. З другого боку на ділянках ДП з щільним монтажем густина струму може виявитися неприпустимо низькою, що веде до ускладнення рівномірного зародкоутворення кристалів металу і зниження якості осаду. Крім того, покриття на таких ділянках може виявитися тонше мінімально допустимої товщини.

Розрахунки і експериментальні дослідження проводилися для випадку електроосадження міді з сірчаноокислого електроліту вищеописаного складу і борфтороводородного електроліту складу:



Експериментально встановлено, що для отримання мідного покриття хорошої якості з сірчаноокислого електроліту необхідно вести процес в діапазоні густини струму від $0,5 \text{ А/дм}^2$ до 3 А/дм^2 , з борфтороводневого - від 1 А/дм^2 до 8 А/дм^2 .

Криві розподілу густини струму, показують, що при електроосадженні міді з сірчаноокислого електроліту густину струму на розряджених ділянках ДП в 3...4 рази перевищують густину струму в області ДП з щільним монтажем. Звідси витікає, що на розряджених ділянках плати потрібно чекати збільшення товщини покриття в 3-4 рази і можливого погіршення якості покриття.

У таблиці 4.10 представлені результати розрахунків розподілу струму по катоду модельної комірки виконані для сірчаноокислого і борфтороводневого електролітів при різній середній густині струму. Склад: $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 - 250; \text{HBF}_4 - 15; \text{H}_3\text{BO}_3 - 15 \text{ (г/л)}; \rho = 8,95 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

У сірчаноокислому електроліті рівномірність розподілу погіршується при збільшенні середньої густини струму від $0,5 \text{ А/дм}^2$ до 2 А/дм^2 , причому, при $I_{cp} \geq 1 \text{ А/дм}^2$ густина струму на розрядженій ділянці плати (I_{max}) перевершує густину струму, рівну 3 А/дм^2 , що повинно призвести до погіршення якості покриття.

Тому для сірчаноокислого електроліту найсприятливіші умови проведення електролізу для розглянутої геометрії ДП буде при $I_{cp} \leq 1 \text{ А/дм}^2$. Аналогічно для борфтороводневого електроліту вибір оптимальної середньої густини струму зводиться до вибору максимальної густини струму, при якій можливе отримання на розряджених ділянках плати покриття хорошої якості. Згідно табл. 4.10 хорошої якості мідного покриття можна чекати при $I_{cp} < 1 \text{ А/дм}^2$.

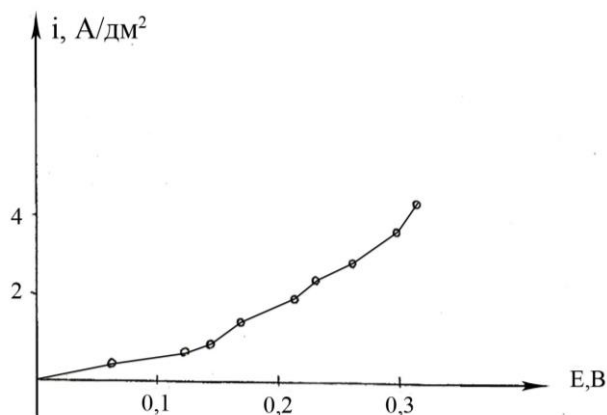
Таблиця 4.10 – Результати розрахунків розподілу струму по катоду модельної комірки

Електроліт	Сірчаноокислий				Борфтороводневий					
$I_{cp}, A/дм^2$	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2	2,5	3
I_{max}/I_{min}	2,8	3,2	4,0	4,5	5,5	5,8	5,9	5,9	5,9	5,9

Необхідність вивчення впливу розташування і величини аноду на катодний розподіл струму в моделюючій комірці обумовлено двома найважливішими чинниками: вибором величини і розташуванням анода можна поліпшити розподіли струму на поверхні ДП з нерівномірним ДМ.

Якщо в електролізері використовувати розчинні аноди, то при зміні їх довжини може виникнути перерозподіл струму на поверхні ДП.

Розрахунки проводилися в модельних електролітичних комірках з поляризаційними кривими приведеними на рис. 4.25. Результати розрахунків дозволяють зробити висновок, викладений нижче.



Розмір і розташування анода в електролітичній ванні може істотно впливати на розподіли струму по поверхні ДП. Розміщення анода в електролізері для реальних електрохімічних систем слід ретельно вивчати.

Рис. 4.25 – Катодна поляризаційна крива

Пірофосфатні електроліти. З електролітів для цілей міднення друкованих плат, уваги заслуговують пірофосфатні електроліти, які найбільш широко застосовуються в зарубіжній практиці. Вони в даний час в достатній мірі задовольняють вимогам, що пред'являються у випадку металізації отворів ДП. Дійсно пірофосфатні електроліти нетоксичні, прості в приготуванні і стійкі в роботі. Мідь виділяється з пірофосфатних електролітів при підвищеній катодній поляризації у вигляді щільного, гладкого, дрібнозернистого осаду. За

розсіюючою здатністю вони наближаються до ціаністих. При мідненні в цих електролітах може бути отримано близьке до 1:1 відношення товщини покриття в отворі і на поверхні плат [108, 129].

Бажано складати електроліт на основі пірофосфатних солей калія, оскільки останні володіють кращою розчинністю і електропровідністю. Слід враховувати, що у присутності іонів можливе випадання важкорозчинної солі K_2SO_4 , яка, проте, не робить істотного впливу на катодний процес. Вживання пірофосфатного електроліту для гальванічного нарощування міді забезпечує міцне зчеплення між хімічною і гальванічною міддю [108, 298].

Етилендіамінові електроліти. Серед електролітів, що дозволяють досягти додаткових ефектів, за рахунок комплексоутворення, одержали визнання спеціалістів етилендіамінові електроліти міднення. Крім простоти їх приготування, контролю хорошої розсіюючої здатності та стійкості в роботі, ці електроліти дають можливість одержувати катодні осідання міді, які відрізняються рядом істотних переваг перед звичними мідними покриттями, нанесеними з інших електролітів.

Так, гальванічні мідні покриття, одержані з використанням етилендіамінових електролітів, володіють високою стійкістю до окиснення на повітрі, низькою пористістю, винятковою дрібнозернистістю структури і ін.

У реальних електролізерах міжелектродна відстань передбачена від 5 до 10 мм. В той же час розміри електродів в порівнянні з розмірами ДП, можуть бути 100...150 мм і більше. В таких умовах, при достатньо великій густині струму, що подається на електролізер, може виявитися вплив анодної поляризації на катодний розподіл струму.

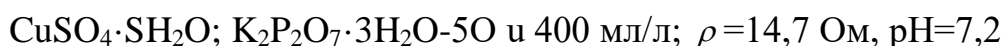
Теоретичні і експериментальні дослідження [134, 186, 298] даного питання дозволяють сформулювати наступне положення. У разі, коли геометрична форма відновлювача водного розчину обумовлює на зв'язаних ділянках електродів зміни анодної і катодної густини струмів в одному напрямі, збільшення поляризації анода повинно зробити розподіл струму на катоді більш рівномірним. Навпаки, коли форма електролізера така, що густина

струму на електродах зростає або спадає у різних напрямках, збільшення поляризації аноду повинно призводити до погіршення катодного розподілу струму.

З погляду краєвої задачі, умови як на катоді, так і на аноді впливають на рішення задачі вторинного поля, а отже, і на катодний розподіл струму. Проте із збільшенням міжелектродної відстані вплив протилежного електроду слабшає.

Чисельні і експериментальні дослідження показують, що нехтувати впливом анодної поляризації на катодний розподіл припустимо, коли відстань від анода до катода складає приблизно 1-2 довжини катода, що не реалізується в відновлювачах водних розчинів.

Результати, що приведені в табл. 3.2, одержані для процесу електроосадження міді з пірофосфатного електроліту складу (г/л):



Поляризаційна крива, необхідна для розрахунку, одержана на дисковому електроді, що обертається, при швидкості обертання електроду = 1060 об/хв, що відповідає лінійній швидкості потоку розчину 100 см/с.

Розрахунки проводили для комірок моделюючих розподіл струму на ДП з другим класом складності друкарського монтажу.

Аналізуючи результати, наведені в таблиці слід зробити наступні висновки:

1. Вплив анодної поляризації негативно позначається на катодному розподілі струму.
2. Вплив анодної поляризації на катодний розподіл тим більше, чим ближче розташовані електроди і більше поляризація анода.
3. Швидкість процесу (I_{min}) залежить від зміни відстані між електродами від 5 до 10 мм (відмінність 9,1 % зменшення швидкості при збільшенні відстані від 5 до 10 мм).

На основі попередніх висновків припустимо стверджувати, що відстань між електродами повинна розраховуватися для конкретних систем з урахуванням як максимізації швидкості процесу так і дотримання необхідної рівномірності розподілу густини струму.

При вивченні впливу гідродинамічного режиму на катодний розподіл струму зручніше за все використовувати поляризаційні характеристики електролітів, одержаних на обертальному дисковому електроді.

Розрахунок лінійної швидкості (W) електрода, реалізованого такі ж, як і у випадку обертання диска зі швидкістю ω умову зручно поводити шляхом порівняння товщини дифузійних прошарків в одному і другому гідродинамічному режимі, що визначаються за формулами:

$$\delta_{ef} = 1,61 \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \quad - \text{ для обертального диска} \quad (4.29)$$

$$\delta_{ef} = \frac{1}{0,67} \left(\frac{DRX}{W} \right)^{\frac{1}{3}} \quad - \text{ для лінійного потоку} \quad (4.30)$$

Так, для пірофосфатного електроліту, приведеного вище складу, швидкість обертання дискового електроду=1600 об/хв. Реалізує гідродинамічні умови лінійного потоку зі швидкістю =100 см/с. Аналогічно можна розрахувати співвідношення швидкостей W і ω для інших електролітів мідніння.

Для проведення розрахунків використовують поляризаційні характеристики пірофосфатного електроліту вказаного раніше складу. Модельна комірка відповідає ДП другого класу штапованого монтажу.

Розраховані дані наведено в табл. 4.11. Аналіз результатів дозволяє зробити наступні висновки:

1. В стаціонарному гідродинамічному стані збільшення густини струму веде до поліпшення рівномірності розподілу струму. При швидкості потоку $W=100$ см/с – до погіршення рівномірності. При $W=300$ см/с є область густини струму, що складає 5 А/дм², де рівномірність найгірша. Така неоднозначність результатів обумовлюється сумарним впливом гідродинамічних умов і впливом анодної поляризуємості на катодний розподіл струму.

2. При малих густинах струму збільшення швидкості потоку не погіршує рівномірність розподілу струму по катоду.

При $I_{cc} \approx 5 \text{ A/дм}^2$ можна спостерігати погіршення рівномірності розподілу струму. При $I_{cc} \approx 10 \text{ A/дм}^2$ з ростом W відбувається спочатку погіршення, а згодом деяке покращення рівномірності розподілу струму по ДП.

3. Оптимальним в значенні швидкості процесу і рівномірності розподілу струму в даному випадку слід вважати режимом $I_{cp.} = 10 \text{ A/дм}^2$ $W=300$ см/с.

На характер поляризації катода і анода і на розподіл струму поверхнею ДП, принципову роль відіграє інтенсивність перемішування електроліту.

Це обумовлює необхідність розглядати вплив гідродинамічних і поляризаційних характеристик в цілому, що буде зроблено нижче.

Таблиця 4.11 – Характеристика електроосідання міді з пірофосфатного електроліту

I_{\max}/I_{\min}	Швидкість потоку, см/с		
Середня густина струму (A/дм^2)	0	100	300
1	1,29	1,27	1,27
5	1,24	1,29	1,35
10	1,13	1,31	1,27

В цьому розділі розглянемо також вплив анодної поляризації на катодний розподіл струму в стаціонарних умовах для різноманітних варіантів геометрії анода і різноманітних середніх густин струму на катоді.

Результат розрахунку та схеми електролітичних комірок використаних при розрахунках наведено в табл. 4.12. Аналіз результатів, що наведені в таблиці, дозволяють зробити наступні висновки:

1. Вплив анодної поляризації на катодний розподіл струму неоднаковий. для схеми б) при малих $I_{cp.}$ її вплив негативний (рядок 1-3) при великих $I_{cp.}$ – позитивний (рядок 1-3); для схем в, г – у всіх випадках – негативний вплив;

2. При малих H (відстань від анода до катода) і великих густинах струму найкраща схема б), а при малих – схема г); при великих H (відстань від анода до катода), у всіх випадках найкраща схема г);

3. Дрібна перфорація анода в стаціонарних гідродинамічних умовах у сенсі рівномірності розподілу струму найкраще крупний при всіх $I_{cp.}$

Геометрія електролітичної комірки, використаної для розрахунків, та поляризаційні характеристики для етилендіамінового електроліту при різних швидкостях обертання дискового електрода наведені раніше.

Було відзначено вплив гідродинамічного перемішування електроліту в електролізерах не можна розглядати ізольовано від ефекту впливу анодної поляризації на катодний розподіл струму.

Таблиця 4.12 – Вплив анодної поляризації на катодний розподіл струму в стаціонарних умовах для різноманітних варіантів геометрії анода і середніх густин струму на катоді

Геометрична форма комірки	Відстань від анода до катода Н (см)	I_{\max}/I_{\min} при $I_{\text{cp.}}$ (А/дм ²)				
		0,33	0,67	1	2	4
Схема б	0,5	1,60	1,41	1,38	1,35	1,35
	1	1,63	1,46	1,42	1,41	1,41
	2	1,57	1,48	1,45	1,45	1,45
Схема в	0,5	1,62	1,66	1,66	1,66	1,66
	1	2,54	1,56	1,56	1,56	1,56
	2	1,47	1,5	1,5	1,5	1,5
Схема г	0,5	1,50	1,51	1,51	1,51	1,51
	1	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47
	2	1,39	1,42	1,42	1,42	1,42

Примітка. Схема б – анод перфорований отворами 0,1 см; схема в – анод перфорований щілинами 0,125 см; схема г – анод перфорований отворами 0,25 см.

Щоб зменшити цей ефект розрахунки, наведені в табл. 4.12, виконані для максимального віддалення анода від катода (2 см).

Аналіз результатів дозволяє зробити такі висновки:

1. При заданій середній густині струму (I_{cp}) існує оптимальна швидкість потоку електроліту, дозволяючи одержати найбільш рівномірно розподілені осади.
2. При будь-якій інтенсивності перемішування електроліту в даному випадку з ростом I_{cp} виникає погіршення рівномірності розподілу струму.
3. Найкращим з точки зору інтенсивності процесу і рівномірності розподілу струму можна вважати режими:

$$\text{а) } I_{\text{cp}} = 2 \text{ А/дм}^2, \omega = 400 \text{ об/хв}; \quad \text{б) } I_{\text{cp}} = 2 \text{ А/дм}^2, \omega = 900 \text{ об/хв}$$

Дослідження показують, що катодна, так і анодна поляризація характеристики етилендіамінового електроліту істотно залежать від інтенсивності гідродинамічного перемішування електроліту в приелектродному шарі.

Отже, можна чекати комплексного впливу на рівномірність розподілу струму по поверхні ДП гідродинамічного і струмового режимів і геометричних особливостей електролізера, таких, як відстань від анода до поверхні ДП або рівень перфорування анода. При цьому відстань між електродами змінювали в межах від 0,5 до 2 см [84-87, 193].

Таблиця 4.13 – Характеристика електроосідання міді з етилендіамілового електроліту

Середня густина струму $I_{cp}, A/dm^2$	I_{max}/I_{min} при кутовій швидкості ω , об/хв				
	0	225	400	900	1600
0,33	1,3	1,07	1,07	1,06	1,04
0,67	1,36	1,26	1,23	1,27	1,26
1	1,31	1,27	1,23	1,27	1,33
2	1,28	1,27	1,23	1,27	1,33
4	1,23	1,55	1,45	1,45	1,50

Середню густина струму $I_{cp}=0,33; 0,67; 1; 2; 4$ вибрано такою, щоб навіть на найбільш навантаженій в значенні густини струму ділянці ДП не виходити за рекомендовані норми, що дозволяють отримати осаді хорошої якості. Швидкість обертання дискового електроду змінювали в межах від 0 до 1600 об/хв, що відповідає лінійній швидкості потоку від 0 до 150 см/с. Розрахунки в комірках з перфорованими анодами виконували з метою показати вплив анодної поляризуємості на катодний розподіл струму у разі, коли електроліт подається струменями, перпендикулярними до катода - поверхні ДП. Причому, як буде показано нижче, ступінь перфорації аноду істотно впливає на розподіл струму по поверхні штампованої плати.

Основні результати чисельних досліджень показано в таблицях. Аналізуючи ці результати можна зробити такі висновки:

1) Характер залежності рівномірності розподілу струму від густини струму істотно залежить від гідродинамічних умов: збільшення густини струму в стаціонарних умовах не призводить до погіршення рівномірності; в умовах перемішування рівномірність погіршується з ростом густини струму.

2. Монотонно зростаюча залежність I_{\max}/I_{\min} від $I_{\text{ср}}$ має плато при $0.67 \leq I_{\text{ср}} \leq 2A/\delta m^2$; при подальшому підвищенні $I_{\text{ср}}$ рівномірність розподілу струму різко погіршується.

3. Міжелектродна відстань (ступінь анодної поляризації) неоднозначно впливає на величину I_{\max}/I_{\min} : збільшуючи його при $I_{\text{ср}} \leq 2A/\delta m^2$ призводить до погіршення рівномірності.

4. При малих середніх густинах струму ($< 1A/\delta m^2$) інтенсивність перемішування електроліту сприяє поліпшенню рівномірності розподілу струму; при великих густинах ($> 1A/\delta m^2$) залежність I_{\max}/I_{\min} від ω з'являється через хвилину.

5. Найкращу рівномірність розподілу струму при $I_{\text{ср}} = 2 - 4A/\delta m^2$ забезпечує зменшення перемішування; відповідні швидкості обертання дискового електрода дорівнюють 400-900 об/хв.

6. Перфорація анода при тій же профільності катода істотно погіршує рівномірність розподілу струму, що говорить про підсилення негативного впливу анодної поляризації на катодний розподіл струму.

Плато на кривій I_{\max}/I_{\min} переміщується в сторону $I_{\text{ср}} \approx (1A/\delta m^2 - 4A/\delta m^2)$, протяжність його збільшується.

7. Всі попередні висновки підтверджуються для ДП більш складного штапованого монтажу з природною корекцією абсолютних числових величин.

8. Координата мінімуму на кривій I_{\max}/I_{\min} від ω для даної геометрії ДП зміщення на значення $\omega = 1200$ об/хв, однак залишилось постійним для значення $I_{\text{ср}} = 2 - 4A/\delta m^2$.

9. У всіх випадках I_{\max}/I_{\min} зменшується з ростом міжелектродної відстані.

Мінімум на кривій I_{\max}/I_{\min} як і раніше залежить від $I_{\text{ср}}$, і розміщений при $\omega = 800$ об/хв.

10. Поляризація анода істотно погіршує розподіл струму поверхнею ДП. Сам розподіл при перфорованому аноді носить специфічний хвилеподібний характер. Ступінь перфорованості анода істотно впливає на рівномірність розподілу струму по струмопровідній поверхні ДП. При цьому основні закономірності залежності від гідродинамічних, струмових і геометричних умов переважно зберігаються, однак, при більш малій перфорації аноду спостерігається краща рівномірність розподілу густини струму поверхнею катоду.

Таблиця 4.14 – Вплив анодної поляризуємості на катодний розподіл струму

Кутова швидкість	H, см.	I_{\max}/I_{\min} при $I_{\text{ср.}}$ (А/дм ²)				
		0,33	0,67	1	2	4
0	0,5	1,43	1,49	1,39	1,29	1,26
	1	1,38	1,44	1,36	1,29	1,25
	2	1,30	1,36	1,31	1,28	1,23
225	0,5	1,05	1,17	1,17	1,21	1,78
	1	1,06	1,21	1,21	1,24	1,67
	2	1,07	1,26	1,27	1,27	1,55
400	0,5	1,05	1,13	1,13	1,13	1,56
	1	1,06	1,17	1,17	1,17	1,52
	2	1,07	1,23	1,23	1,23	1,45
900	0,5	1,04	1,15	1,15	1,15	1,5
	1	1,04	1,20	1,20	1,20	1,48
	2	1,06	1,27	1,27	1,27	1,45
1600	0,5	1,02	1,13	1,18	1,18	1,65
	1	1,03	1,18	1,24	1,24	1,52
	2	1,04	1,26	1,33	1,33	1,5

Ця обставина дозволяє зробити висновок, що в електролізерах при перпендикулярній катоду подачі електроліту краще використовувати дрібно перфоровані аноди «сіткоподібного» типу.

Результати дослідів дозволяють зробити висновок, що вибір швидкості потоку електроліту, розмірів і форми анода, міжелектродної відстані і середньої густини струму повинен здійснюватися відповідно класу складності ДП і вимогам до рівномірності покриття поверхні ДП.

Таблиця 4.15 – Вплив анодної поляризованості на катодний розподіл струму

Кутова швидкість	H см.	I_{\max}/I_{\min} при $I_{\text{ср.}}$ (А/дм ²)				
		0,33	0,67	1	2	4
0	0,5	1,6	1,41	1,38	1,35	1,35
	1	1,63	1,46	1,42	1,41	1,41
	2	1,57	1,48	1,45	1,45	1,45
400	0,5	1,06	1,18	1,28	1,9	2,19
	1	1,08	1,26	1,32	2,00	2,19
	2	1,12	1,36	1,39	1,89	2,01
800	0,5	1,05	1,13	1,13	1,76	2,00
	1	1,08	1,20	1,20	1,8	2,00
	2	1,13	1,31	1,31	1,75	1,88
1200	0,5	1,04	1,14	1,14	1,64	1,94
	1	1,07	1,2	1,23	1,7	1,98
	2	1,10	1,32	1,35	1,63	1,91
1600	0,5	1,02	1,1	1,16	1,7	2,35
	1	1,04	1,2	1,26	1,8	2,35
	2	1,07	1,3	1,4	1,7	2,2

Всі перераховані величини можна розрахувати за наявності поляризаційних характеристик електроліту.

Так, наприклад, для етилендіамінового електроліту хорошої рівномірності розподілу осадка при максимально можливій в цих умовах швидкості можна чекати при перемішуванні електроліту зі швидкістю обертання диска ≈ 500 об/хв (50см/с), середньої густини струму ≈ 2 А/дм², міжелектродною відстанню $\approx 0,5$ см.

Отримати повну інформацію про якість гальванічного осаду на стінках отворів штампованої плати дуже складно, оскільки важко оцінити зовнішній вигляд осаду і практично неможливо визначити такі важливі його властивості, як мікротвердість, пористість і пластичність, внаслідок важкодоступності поверхні осаду вивченню і контролю.

Таблиця. 4.16 – Вплив анодної поляризованості на катодний розподіл струму

Кутова швидкість	H см.	I_{\max}/I_{\min} при $I_{\text{ср.}}$ (А/дм ²)				
		0,33	0,67	1	2	4
0	0,5	1,62	1,66	1,66	1,66	1,66
	1	2,54	1,56	1,56	1,56	1,56
	2	1,47	1,50	1,50	1,50	1,50
400	0,5	1,15	1,47	2,36	2,5	2,5
	1	1,14	1,63	2,02	2,03	2,09
	2	1,12	1,56	1,81	1,9	1,9
800	0,5	1,10	1,5	2,1	2,3	2,3
	1	1,14	1,43	1,9	1,9	1,9
	2	1,16	1,4	1,7	1,8	1,7
1200	0,5	1,10	1,5	2,06	2,4	2,4
	1	1,11	1,4	1,8	2,04	2,03
	2	1,12	1,4	1,6	1,8	1,8
1600	0,5	1,08	1,5	2,2	2,8	2,78
	1	1,08	1,38	1,8	2,3	2,3
	2	1,08	1,4	1,6	1,9	1,9

Для визначення товщини осаду необхідно виготовляти шліфи подовжніх перетинів металізованих отворів, що є тривалим трудомістким процесом. Крім того, отвір штампованої плати є незручною тривимірною геометричною формою при математичному моделюванні і прогнозуванні на його основі розподілу гальванічного осаду, а також теоретичного пошуку оптимального струмового режиму електроосідання.

Через викладене доцільно проводити теоретичне і практичне вивчення властивостей гальванічного осаду не на самому отворі, а на його моделі. В якості такої моделі отвору штампованої плати пропонується електрохімічна комірка, що є вузькою щілиною з електропровідними стінками.

Таблиця 4.17 – Вплив анодної поляризованості на катодний розподіл струму

Кутова швидкість	H см.	I_{\max}/I_{\min} при $I_{\text{ср.}} \text{ (A/дм}^2\text{)=}$				
		0,33	0,67	1	2	4
0	0,5	0,5	1,51	1,51	1,51	1,51
	1	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47
	2	1,39	1,42	1,42	1,42	1,42
400	0,5	1,12	1,57	2,10	2,10	2,10
	1	1,13	1,55	1,89	1,89	1,9
	2	1,13	1,52	1,7	1,7	1,7
800	0,5	1,12	1,41	1,9	1,98	1,98
	1	1,13	1,4	1,78	1,81	1,81
	2	1,11	1,38	1,65	1,65	1,65
1200	0,5	1,09	1,35	1,83	2,0	2,0
	1	1,09	1,34	1,74	1,85	1,85
	2	1,11	1,36	1,62	1,69	1,7
1600	0,5	1,06	1,33	1,87	2,26	2,27
	1	1,06	1,33	1,7	2,03	2,03
	2	1,08	1,36	1,6	1,83	1,83

При проведенні електролізу на поверхнях електропровідних смужок відбувається осідання металу. Після закінчення процесу електроосідання електрохімічна комірка демонтується, металеві смужки з нанесеним гальванічним осадом витягують з катодного блоку і проводять вивчення зовнішнього вигляду і властивостей осаду.

При використанні катодного блоку для моделювання отворів штампованої плати потрібно бути впевненим в адекватності щілини, утвореною

паралельними смужками, циліндричному отвору штампованої плати по відношенню до розподілу електричного струму на кожному із електродів.

Розглянемо спочатку граничний випадок, коли вимірювання потенціалу із шириною щілини мале по відношенню з вимірюванням його за довжиною щілини:

$$\frac{\alpha}{2\rho} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = j(\varphi) , \quad (4.31)$$

де, α - відстань сітки щілини; x - координата по довжині щілини;

$j(\varphi)$ - поляризаційна крива.

Розподіл поля всередині циліндричної трубки при аналогічних умовах розраховують за формулою (4.32):

$$\frac{r}{2\rho} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = j(\varphi) , \quad (4.32)$$

де, r – радіус трубки.

З аналізу формул при однакових початкових умовах легко зробити висновок, що електричне поле всередині циліндричної трубки і прямокутної щілини описується однією і тією ж формулою у випадку коли $\alpha = r$, тобто відстань між стінками в щілині дорівнює радіусу циліндричної трубки.

Очевидно, зміна потенціалу по діаметру циліндричного отвору мала тільки у випадку з глибоким отвором і малим радіусом. При великих відношеннях радіуса отвору штампованої плати до її товщини аналогічний доказ співвідношення розподілу осаду на стінках отворів штампованої плати і прямокутної щілини одержати не вдається, показують це відповідно розрахунковим і дослідним шляхом.

Розрахунок розподілу струму і осаду в плоскій комірці (рис.4.26), яка являється схематичним зображенням однієї із симетричних частин прямокутної щілини, проводили шляхом рішення краєвої задачі або рівняння Лапласа. Розподіл осаду по внутрішній поверхні отвору штампованої плати розраховували шляхом зведення трьохмірної краєвої задачі або рівняння Лапласа до двовимірної з врахуванням осесиметричності геометрії

досліджуваної області. В цьому випадку рівняння Лапласа до двовимірної записується в циліндричних координатах і має вигляд

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (4.33)$$

Стационарна краєва задача для потенціалу замінялася нестационарною задачею:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \lambda\Delta\Phi \quad (4.34)$$

Після апроксимації з урахуванням краєвих умов дане рівняння перетворюється в систему звичайних диференціальних рівнянь, яка вирішується методом Рунге-Кутта. По тимчасовій координаті рішення задачі продовжувалося до встановлення стаціонарного стану. Сенс заміни стаціонарної краєвої задачі нестационарною заключається в тому, що виникаюча при цьому ітераційна схема дуже проста для реалізації на ЕВМ.

Всі розрахунки і експерименти проводили на випадок електроосідання міді із пірофосфатного електроліту зі складом 0,3 моль/л CuSO_4 - 1,2 моль/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ рН=7,2 для декількох геометрій штампованих плат. Методика проведення експерименту аналогічна методиці, описаній в [193], середньоквадратична похибка визначення розподілу осаду за глибиною щілини і отвору складала $\pm 3\%$.

Результати розрахунків розподілу осаду на стінках отворів штампованої плати зрівнювали з результатами розрахунків розподілу покриття на електроді моделюючої комірки і з розподілом міді на стінках отворів штампованої плати і плоскої щілини, одержаними експериментально (табл. 4.18).

Всі розрахунки і експерименти проводили при середній густині струму 20 мА/см². Ця величина забезпечує хорошу якість покриття при досить високій швидкості осідання.

Як видно з таблиці результати розрахунку розподілу мідного осаду в комірці у вигляді щілини в отворі штампованої плати практично співпадає і мало відрізняється від даних експериментального визначення розподілу міді. Розподіл відносної товщини мідного осаду на стінках отворів штампованої плати і на його моделі представлено в таблиці.

Таблиця 4.18 – Розподіл відносної товщини мідного осаду на стінках отворів штампованих плат (Р- розрахунок; Е- експеримент.)

$\frac{l}{h}; \frac{l}{d}$	l=0,2 см	h, d, см	рівномірність δ/δ_{\min}				
			Р-Е	Точка на катоді			
				0,0125	0,0375	0,0625	0,0875
4	Щілина	0,25	Р	1,17	1,07	1,02	1,0
			Е	1,16	1,06	1,01	1,0
2	Отвір	0,1	Р	1,18	1,06	1,04	1,0
			Е	1,16	1,05	1,04	1,0
1,6	Щілина	0,125	Р	1,07	1,03	1,01	1,0
			Е	1,05	1,04	1,02	1,0
0,8	Отвір	0,25	Р	1,07	1,02	1,01	1,0
			Е	1,06	1,04	1,02	1,0

Основні переваги використання катодного блоку для одержання моделюючого осаду є в наступному:

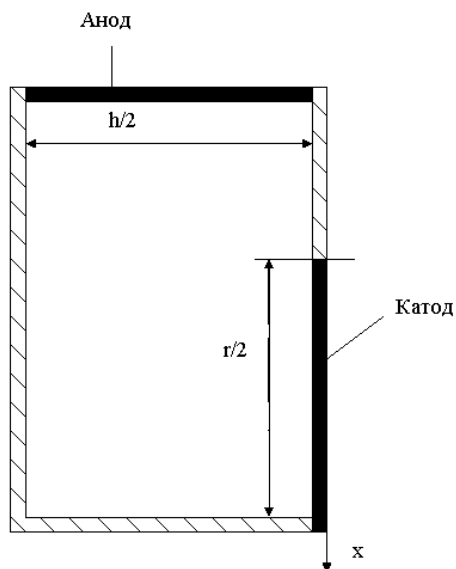


Рис. 4.26 – Схема комірки моделюючого отвору плати

- 1) виключається руйнування зразка штампованої плати, що використовується для виготовлення шліфа, створюється економія матеріалів;
- 2) створюється можливість візуальної оцінки зовнішнього вигляду і головніших властивостей гальванічного покриття;
- 3) створюється можливість швидкого розрахунку визначення оптимальних електричних режимів роботи гальванічних ванн.

4.5. Висновки до розділу 4

1. Проведені дослідження дають можливість використовувати осадження міді з травильних розчинів для мідніння друкованих плат, повторного використання для переплавки та тим самим сприяти очищенню стічних вод, зменшити витрати електроенергії та трудомісткість технологічних процесів, підвищити екологічну безпеку виробництва.

2. Досліджено кінетику електрохімічного осаду міді з сірчаноокислих електролітів в широкій області потенціалів, в умовах природної конвекції і примусової подачі розчину в ламінарному і турбулентному режимах течії.

3. Методами поляризаційних вимірювань, електронної і оптичної мікроскопії, маятника і ін. показано, що в умовах природної конвекції і в ламінарних режимах руху електроліту морфологія поверхні мідного осаду однозначно визначається потенціалом осаду.

4. Встановлено, що стійкість хроматної плівки, яку визначали методом краплі за державним стандартом після обробки цинкового покриття в регенованому розчині хроматування впродовж 30 с, відповідає нормативним документам.

5. Запропоновано використовувати пристрій коригування спільно з установкою електрохімічного відновлення, що дозволяє створити обладнання, та розробити технологічний процес використання водних розчинів, та дає можливість зменшити вплив на НПС.

6. Дослідження вказують на комплексний, сумарний вплив основних чинників на розподіл металевого осаду на поверхню контактних майданчиків штампованих плат. До них доцільно віднести поляризаційні характеристики, залежні від природи водного розчину електроліту, гідродинамічного і струмових режимів, а також геометричних характеристик елементів конструкції відновлювача водного розчину.

7. Елементи конструкції відновлювача водних розчинів (профіль, розташування, розмір анода, відстань анод-катод) впливають на розподіл струму на катоді та якість мідніння при повторному використанні міді з стічних вод.

РОЗДІЛ 5

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПІДЧАС ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ ВОД, УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЛЬТРАЦІЇ

5.1. Методика очищення промивних вод та захисних покриттів, утилізація осадів стічних вод для зменшення проявів екологічної небезпеки.

Дослідження виконували на розчинах, що моделюють за складом промивні розчини, які утворюються в процесі промивки деталей після нанесення гальванопокриттів з електролітів наступного складу (г/л): кадмій окис-35...45, натрій ціаністий 90...130, натрій їдкий-20...30, натрій сірчаноокислий-40...50, нікель сірчаноокислий-1...2, концентрати сульфїтно-спиртової барди-8...12.

Для видалення важких металів з промивних вод запропоновано використати регенератор, який має установку із застосуванням псевдозрідженого (киплячого) шару струмонепроводячих частин. Установка для випробувань має розміри 2000x1350x1700 мм. Для утилізації кадмію застосовували анод, пластина котрого виготовлена з свинцю марки ДПРНХ, катод-титанова пластина.

Експериментальна установка складається з електрохімічної комірки, ємності, насоса. Електроживлення установки здійснювали від стабілізованого джерела постійного струму ТЕС-14. Постійну швидкість потоку розчину забезпечували перистальтичним насосом Т-304.

Анод установки (платинова сітка або дріт) знаходився у камері, в деяких випадках відокремлену від катодного простору іонообмінною мембраною. У катодному просторі розміщали катод з вуглецевого матеріалу, який вставляли в змінний циліндричний вкладиш і обмежували з фронтальної сторони електрода поліпропіленовою сіткою, з тильного-титановою перфорованою пластиною, яка слугувала струмопідведенням. Визначення концентрації кадмію в промивних

розчинах здійснювалося атомно-абсорбційним спектрофотометром марки "Сатурн". В процесі досліджень використовували також електроди з сталі І2ХІ8НТ.

Дослідження з визначення витрати свинцевих анодів від щільності струму проводили в умовах роботи з католітом із промивним розчином цитратно-фосфатного електроліту та мембрани МЖ-40.

Утилізація осадів стічних вод. Осади вод очисних каналізаційних споруд міста Хмельницького, серед яких і скиди від діючих підприємств радіоелектронної промисловості були піддані аналізу в т.ч. хімічному аналізу на предмет вмісту важких металів, агрохімічного складу.

5.2. Очищення промивних вод як складова екологічної безпеки

Для машинобудівного комплексу підприємств, електронних галузей на сьогодні є важливим питання використання та очищення промивних вод, які після виконання операцій металопокриття чи інших аналогічних операцій супроводжуються промиванням. Використані промивні води мають достатньо широкий спектр забруднень, тому їх очищення або повторне використання залежить від умов виробництва, існуючих шкідливих складових цих вод.

Для мінімізації викидів забруднюючих речовин, необхідно застосовувати методи використання безвідходної технології виробництва, розробляти сучасні методи очистки. Виконання цих вимог та підвищення рівня екологічної безпеки можливе за рахунок впровадження високоефективного очисного обладнання, розробки маловідходних енергоефективних технологій захисту навколишнього природного середовища [153, 84-87, 97].

Більшість операцій технологічного процесу нанесення металопокриттів супроводжується промиванням. Якість підготовки поверхні деталей і самого процесу нанесення покриття визначає якість виконання цієї операції. Операцію промивки здійснюють холодною проточною водою. Використання операції промивки в підігрітій воді застосовується після після виконання всіх проміжних і може бути передкінцевою. Для запобігання втрати цінних компонентів

електроліту при нанесенні дорогоцінних металів, як правило, використовують операції промивки в непроточній воді. Це дозволяє значно зменшити витрати хімічних реактивів на корегування ванн, та концентрацію компонентів електролітів у стічних водах.

Промивні води, що використовуються для відмивки заготовок ДП мають в своєму складі стравлену мідь, яка досягає концентрації по металу 2-3 г/л.

Після нанесення гальванопокриття вироби піддаються промивці в непроточних ваннах-вловлювачах, в результаті чого відбувається накопичення металів у ваннах і при зливанні стічних вод веде до втрати металів і отруєння природи.

Кадмієві покриття, завдяки своїм фізико-хімічним властивостям: високої хімічної стійкості, хорошою електропровідністю, широко використовують в радіоелектронній і електронній промисловості. За площею покриттів кадміювання знаходиться на п'ятому місці. Концентрація по металу кадмію в стічних водах може аналогічно досягати 2-3 г/л. Оскільки розчини, що містять кадмій, належать до дуже отруйних, очищення стічних вод від цього елемента є актуальним (ГДК на вміст кадмію в розчині-0,01 мг/л) [84, 108, 112].

Для вловлювання цих металів з промивних розчинів найбільш широко використовують цементацийні і реагентні методи, які не задовольняють основним вимогам, що пред'являються до способів, розроблених для цих цілей. Тут слід відзначити такі недоліки:

- 1) неповне уловлювання металів з промивних розчинів і повернення їх у процес;
- 2) негативний вплив на властивості покриттів та виробів на наступних технологічних операціях,
- 3) невисока ефективність та можливість використання для автоматизованих гальванічних ліній.

Для видалення міді та кадмію з промивних вод на основі проведених досліджень запропоновано використати регенератор, який має в основі установку з використанням псевдозрідженого шару струмонепроводящих частин. Установка для випробувань має розміри 2000x1350x1700 мм.

Проведені промислові дослідження на основі рекомендацій спеціалістів інституту органічної та неорганічної хімії АН України (Шваб М.О., Каздобін К. О.) дозволили отримати наступні характеристики, які представлені в таблиці 5.1.

Проведені дослідження дозволили розробити промислову установку з використанням псевдозрідженого шару для утилізації кадмію з промивних вод гальванічних виробництв.

Таблиця 5.1 Технологічні режими видалення кадмію

Концентрація по металу, г/л	Катодна щільність струму, А/дм ²	Виграчена потужність, кВт·год	Виділено металу, кг	Питома потужність, кВт·год/кг
3 ÷ 1	0,6 ÷ 0,7	6,5	0,200	32,5
1,0 ÷ 0,5	0,1 ÷ 0,2	4,18	0,050	83,6
0,5 ÷ 0,1	0,1 ÷ 0,2	3,31	0,040	82,75
0,1 ÷ 0,01	0,1 ÷ 0,2	2,28	0,009	253,3
0,01 ÷ 0,001	0,05 ÷ 0,09	2,26	0,0009	2511,1
разом		18,53	0,2999	

Примітка. * Катодна поверхня установки складала 170дм²

Для утилізації кадмію застосовували анод, пластина котрого виготовлена з свинцю марки ДПРНХ, катод-пластина титанова. Окремі характеристики установки представлені в табл. 5.2 [193].

Таблиця 5.2 Технічні характеристики установки

Технічні характеристики	Показники
Продуктивність по переробці промивної води	55,0 м ³ /доб
Продуктивність по металу	0,2 кг/год
Число катодів	4

В даний час найбільше поширення набули ціаністі електроліти кадміювання. Тому зупинимося на знешкодженні стічних вод, що утворюються при операції промивання після кадміювання деталей в цих електролітах.

Основним недоліком реагентних методів, використовуваних для очищення ціаністих промивних стічних вод, є утворення значних кількостей шламів, що містять в основному гідроокиси і карбонати кадмію. Отримані

шлами практично не переробляються і тому вимагають значних витрат на їх поховання [112].

Вивчали іонообмінне очищення води від промивки виробів після ціаністого кадміювання при наявності металів і ціанідів у широкому діапазоні концентрацій 10-100 мг/л і вище на різних марках аніонітів вітчизняного та зарубіжного виробництва (АВ-17, АН-221, КБ-4, КУ-2 та інших).

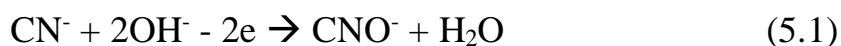
Проведені дослідження показали, що комплексні ціаніди кадмію добре сорбуються на досліджених аніонітах, в той час як вільні ціаніди надходять у фільтрат з очищеною водою. Визначено ємність аніонітів в динамічних умовах, яка для АВ-17Х8 становить по кадмію в середньому ДОО (динамічна обмінна ємність), кг/м³ близько 50 [73, 128, 168, 266].

Були підібрані ефективні елюати для кадмію, такими виявилися 10-15% розчини роданистого калію з добавками 5-10% луку і 10-15% розчину роданистого калію з 10% їдкою калію і з добавками 1-3% ціаністого калію.

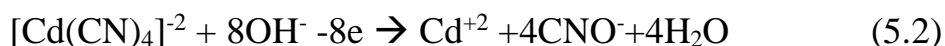
Перевагою даного методу є те, що очищені стічні води можуть бути використані в зворотному циклі водопостачання, можлива утилізація кольорових металів [293].

Недоліки методу: регенерація аніонітів протікає не повністю; утилізація кольорових металів з елюатів вимагає розробки додаткових схем їх переробки, а також витрат на додаткові реагенти і обладнання.

Перспективним методом є електрохімічна обробка стічних вод, що містять прості і комплексні ціаніди. При очищенні стічних вод цим методом на аноді відбувається електрохімічне окислення ціанідів, як простих



так і комплексних



На катоді відбувається осадження металів, пов'язаних раніше в комплексі з ціанідами



Основними перевагами даного методу є безреагентність і можливість утилізувати метали, пов'язані в комплекс з ціанідами (безпосередньо на катоді

отримують метал, який можна в подальшому використовувати у виробництві). Недолік-мала швидкість видалення металів з промивних розчинів гальванічних виробництв.

Розгляд способів, що використовуються і запропонованих для видалення кадмію з промивних розчинів, показує, що найбільш перспективним є електроліз, оскільки крім активного вилучення металу, забезпечується можливість його повернення у виробництво: установки, створювані на основі електролізерів, легко вбудовуються в автоматизовані гальванічні лінії.

Одними з найбільш перспективних об'ємно-пористих електродів є вуглецеві волокнисті матеріали, які позитивно зарекомендували себе у процесах вилучення благородних металів з розчинів гідрометалургійного видобутку.

Основним завданням при розробці методів уловлювання металів з промивних розчинів гальванічних процесів стосовно до стаціонарних ванн і автоматизованих ліній гальванопокриттів є забезпечення максимально можливого вилучення кольорових металів. В обох випадках загальний іонний склад розчину повинен забезпечувати хорошу електропровідність розчину. Для стаціонарних ванн, внаслідок неритмічності процесу нанесення покриттів, вилучення металу з промивних розчинів слід здійснювати шляхом періодичного включення електролізної установки з метою забезпечення утримання металів в останній промивній ванні у відповідності з регламентом підприємства. Стосовно до цих умов необхідно відпрацювати режим роботи електролізної установки.

Для автоматизованих гальванічних ліній умови ведення процесу електролізу повинні забезпечувати видалення всього металу, внесеного в промивну ванну з деталей за проміжок часу між двома промивками. У той же час рівень концентрації металу, підтримуваний в промивній ванні, повинен забезпечувати економність процесу (через вихід металу по струму) і мінімальні втрати металу за рахунок виносу в наступні промивні ванни. Виходячи з викладеного, дослідження проводилися з урахуванням режимів роботи різного типу автоматизованих гальванічних ліній [193, 207].

Експериментальна установка, представлена на рис. 5.1. Електроживлення

установки здійснювалося від стабілізованого джерела постійного струму ТЕС-14. Постійна швидкість потоку розчину забезпечувалася перистальтичним насосом Т-304.

Залежно від умов експерименту установка працює в безперервному чи циркуляційному режимі (напрямок руху електроліту показано стрілками).

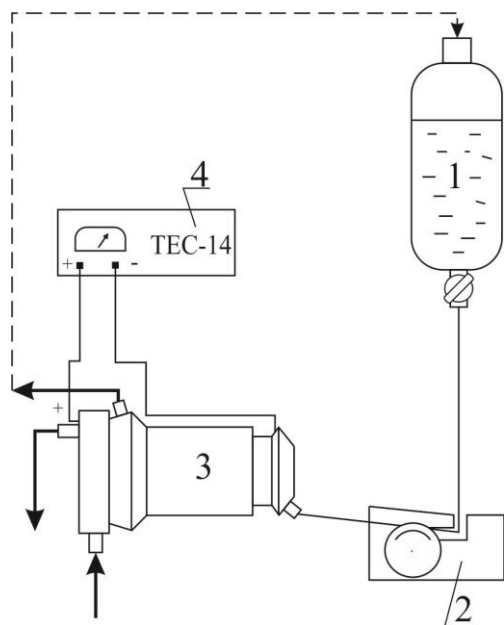


Рис. 5.1– Схема лабораторної установки:

- 1-ємність, 2-насос,
- 3-електрохімічна комірка,
- 4- електроживлення установки

Електрохімічна комірка, що використовувалась в роботі має особливості конструкції. Анод (платинова сітка або дріт) містився у камері, в деяких випадках відокремлений від катодного простору іонообмінною мембраною. У катодному просторі містився катод з вуглецевого матеріалу, який вставлявся в змінний циліндричний вкладиш і обмежувався з фронтальної сторони електроду поліпропіленою сіткою,

з тильної титановою перфорованою пластиною, яка слугує струмопідведенням. Потік розчинів (католіта і аноліта) здійснювався через штуцер. На підставі даних про роботу автоматизованих ліній з нанесення гальванічних покриттів розраховувалися наступні параметри, необхідні для проведення досліджень:

- обсяг внесеного електроліта в промивну ванну;
- підвищення концентрації металу в промивній ванні після внесення до неї деталей електроліту;
- інтервал часу між двома промивками деталей.

При проведенні лабораторних досліджень вивчали закономірності процесу електролізу від перерахованих параметрів операцій промивання, при

цьому обсяг промивних ванн зменшувався, (наприклад, до 1000 разів).

Визначення концентрації кадмію в промивних розчинах здійснювалося атомно-абсорбційним спектрофотометром марки "Сатурн". Визначення вільного ціаніду виконували об'ємним аргентометричним методом, заснованим на титруванні іонів ціаніду азотнокислим сріблом у присутності йодистого калію в якості індикатора.

5.3. Дослідження електродів для уловлювання металів з промивних розчинів гальванічних процесів

Електроди з нержавіючої сталі. В процесі відновлення водних розчинів чи видалення металів важливе значення представляє вибір електродів, які повинні забезпечити процес та мати зручності в роботі з ними. Проведені дослідження дали можливість виконати певні узагальнення.

У таблиці 5.3 приведені залежності витрати електродів від щільності струму в ціаністому розчині, що містить кадмій.

Таблиця 5.3 Залежність витрати електродів з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ від щільності струму в промивному розчині ціаністого електроліту

Щільність струму, А/м ²	Пластина		Сітка щільного плетіння	
	Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба	Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба
75	0,0069	828	0,0083	180
100	0,0069	828	0,1368	10
500	0,211	271	0,0609	24
750	0,1221	46	0,209	7
1000	0,2424	23	-	-
1400	1,1236	5	1,168	1
2000	0,9919	5	-	-
4000	7,842	0,7	-	-

У вказаних розчинах в діапазоні щільності струму 100-1500 А/м² сталіні нержавіючі електроди усіх видів досить інтенсивно розчинялися.

Осад (гідроксид заліза), що утворюється на електродах, був присутнім у всьому об'ємі розчину.

Ванна для проведення процесів відновлення водних розчинів чи видалення металів в данній частині роботи не розглядається оскільки це є спеціальним питанням і буде представлено в подальшій текстовій характеристиці.

Витрата анодів росла зі збільшенням щільності струму і спостерігалася великою у електродів, виготовлених з сталі сітки рідкого плетіння.

Таблиця 5.4 Залежність витрати електродів з нержавіючої сталі 12Х18НТ від щільності струму в промивному розчині ціаністого електроліту з добавкою міді

Щільність струму, А/м ²	Пластина		Сітка-щільне плетіння		Сітка-рідке плетіння	
	Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба	Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба	Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба
50	0,0249	299	0,407	7	0,0129	59
750	0,4012	14	0,408	7	0,4845	1,5
1000	0,8424	6	0,736	3,8	1,1208	0,7
1400	1,66	3	2,268	1	1,6519	0,5

Висновок – використання пластин з нержавіючої сталі як малозношуваних анодів для процесу видалення металів з промивних ціаністих розчинів в циркуляційному режимі без розмежування катодного і анодного просторів не рекомендується, оскільки вони розчиняються з утворенням гідроксиду заліза, що призводить до забруднення розчину і до забивання вуглецевого катода.

Таблиця 5.5 Залежність витрати електродів з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ від щільності струму

Щільність струму, А/м ²	Промивний розчин після кадмування в ціаністому електроліті					
	Пластина		Решітка густого плетіння		Решітка рідкого плетіння	
	Витрата, кг/м ² доба	50%, доба	Витрата, кг/м ² доба	50%, доба	Витрата, кг/м ² доба	50%, доба
1	2	3	4	5	6	7
100	0,1344	-	0,1584	-	0,1704	-
250	0,1235	46,3	0,1815	15,7	0,3285	2,3
500	1,013	5,5	1,536	1,7	2,212	0,3
750	1,344	4,3	1,584	1,8	1,704	0,4
1000	1,8	3,2	5,136	0,6	3,456	0,2
1500	2,226	2,6	1,713	1,7	3,796	0,2

Пластинчаті аноди. З приведених в таблиці результатів видно, що зі зменшенням анодної щільності струму значно знижується розчинення плоских анодів з нержавіючої сталі, тому була вивчена поведінка пластинчастих анодів, у яких реальна поверхня більша габаритної.

Аналогічні дослідження, зроблені раніше на окисно-рутенієвих-титанових анодах (ОРТА), показали перспективність такого роду анодів [90]. При порівнянні величин витрат плоского сталюого нержавіючого електроду і пластинчатого, отриманих в розчині №2 видно, що при рівній габаритній щільності струму фактична витрата пластинчатого електроду менша, ніж плоского.

Слід зазначити, що час, за який відбувається розчинення половини ваги пластинчастого електроду, значно зростає, в порівнянні з часом розчинення плоских (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 Залежність витрати пластинчатого анода з нержавіючої сталі 12Х18НТ від щільності струму

Щільність струму, А/м ²		Витрата, кг/м ² доба	Час розчинення 50% маси, доба
Габаритна	Фактична		
250	48	0,0022	2377
500	97	0,011	475,5
750	137	0,02	261.5

Свинцеві електроди. У багатьох електрохімічних процесах видалення металів на вуглецево-волокнисті електроди (ВВЕ) за технологією потрібно розділення катодного і анодного просторів іонообмінною мембраною. [90, 112]. У разі, коли католіт має рН≤7 в якості аноліту можна використати розчин сірчаної кислоти або суміш сірчаної кислоти і натрію сірчаноокислого. При цьому анодами слугують свинцеві пластини. У проведених дослідженнях використовували аноліт складу 10% натрій сірчаноокислий, і 5% сірчана кислота.

Дослідження дали можливість визначити витрати свинцевих анодів від щільності струму, які проводились в наступних умовах:

1. Католіт, промивний розчин цитратно-фосфатного електроліту, мембрани МЖ-40.

Свинцеві аноди пропрацювали в сірчаноокислому розчині~90 годин. Витрата анодів 0,013-0,25×10⁻⁴ кг/м² доба. В процесі електролізу аноди покриваються плівкою коричневого кольору, яка є двоокисом свинцю. Розчин впродовж усіх експериментів залишався прозорим.

2. Католіт має рН більше 7. В основному це промивні розчини ціаністих електролітів. В цьому випадку використовують аноліт-лужний розчин або натрій сірчаноокислий. В обох випадках з ходом часу відбувається підкислення аноліту. Внаслідок цього оцінювалася можливість використання свинцевих анодів для процесів електролітичного видалення кадмію з ціаністого розчину при розділенні електродних просторів іонообмінною мембраною і використанні

як аноліту розчину натрію сірчаноокислого і сірчаної кислоти.

Експерименти проводили на наступних розчинах: промивний розчин після операцій кадміювання з ціаністого електроліту; промивний роданистий розчин електроліту сріблення-католіти; аноліт-10% натрій сірчаноокислий і 5% сірчана кислота, анод—свинець. В цих експериментах стежили також за поведінкою мембран з точки зору можливості утворення на їх поверхні осаду.

При використанні в якості католіту промивного ціаністого розчину (електроліта кадміювання) утворення осаду на мембранах не спостерігалось.

Впродовж усього експерименту в католіт через кожну годину добавляли концентрований по металу розчин. У перший момент часу на поверхні розчину плавав осад, через 20-30 хв осад розчинявся.

У анодному просторі розчин аноліту залишався прозорим, на свинці утворювалася плівка двоокису свинцю, який частково обсіпався в розчин. Витрата анодів в інтервалі щільності струму 330-1000 А/м² - 0,0972-0,2954 кг/м² доба.

3. Вивчена поведінка електродів зі свинцевих пластин в промивному сірчаноокислому електроліті кадміювання без розділення катодного і анодного просторів. Свинцеві електроди покривалися темно-рудим нальотом (у діапазоні щільності струмів 250-1000 А/м²). У розчині виявлений осад, розчин прозорий, витрата анодів у вказаному вище діапазоні 0,47-1,04 кг/м² доба. Вага свинцевих електродів зростала за рахунок утворення на поверхні оксиду (PbO₂).

В результаті проведених досліджень та на основі отриманих результатів розроблено електролізер нового типу, призначений для видалення металів з промивних розчинів.

Потужність апарату розраховували з урахуванням необхідності забезпечення видалення і підтримки його концентрації у ванні-уловлювачі на рівні менше 10 мг/л. Розрахунок електролізера виконувався з урахуванням лабораторних досліджень, викладених вище [193].

5.4. Математичне моделювання фільтрації промивних вод та відпрацьованих розчинів для зменшення скидів в довкілля

Фільтрування рідин із змінною концентрацією домішок фільтрами. Фільтрування через пористі середовища є одним з найбільш ефективних способів розділення дисперсних систем, пов'язаних із вилученням з рідин завислих та колоїдних частинок. Поширеність цих процесів забезпечує значний економічний ефект навіть при малому підвищенні к.к.д. фільтрів. Проте досягти помітного прогресу в даному напрямку суто емпіричним шляхом чи в межах існуючих гранично ідеалізованих математичних моделей із залученням тільки елементарних теоретичних методів неможливо. Процеси застосування цеолітів для фільтрації мають недоліки, які в даному випадку складно використовувати, що відображено в роботі авторів [210].

Дійсно, проблеми фільтрування виключно складні і потребують міждисциплінарних підходів, а, отже, не можуть успішно вирішуватися в межах окремих дисциплін. Тому, всупереч усталеній практиці класифікація фільтрів повинна здійснюватися не тільки за вторинними ознаками (швидкість фільтрування, використаний фільтруючий матеріал тощо), а насамперед за законами їх функціонування [85-86, 107].

Перспектива розвитку теорії і практики процесів фільтрування через пористі середовища полягає, головним чином, у підвищенні адекватності існуючих математичних моделей шляхом їх узагальнення, введені нових моделей, які враховують досягнення суміжних з водопостачанням галузей, та у застосуванні до них методів аналізу, випробуваних у фундаментальних галузях науки. Фільтрування через пористі середовища є одним з найбільш складних і поширених технологічних процесів. В загальному випадку домішкові частинки водного розчину, що фільтрується, відрізняються за фізико-хімічними властивостями, можуть взаємодіяти і перетворюватися, їх концентрація на вході фільтру змінюється за детермінованим або стохастичним законом. Завантаження фільтрів неоднорідне, змінної геометрії, з керованими

зовнішніми полями властивостями. Ймовірність захвату домішкових частинок завантаженням і відриву частинок осадка залежить від поля локальних швидкостей потоку, а також від співвідношення проточних і застійних зон. Швидкість фільтрування змінюється за законом, що підлягає вивченню. У дофільтровий простір і в середину завантаження вводять реагенти, які прискорюють агрегацію домішкових частинок, використовуються модифіковані завантаження, тощо. Вищеназваного достатньо, щоб зробити висновок про не меншу складність процесів фільтрування, ніж процеси, які досліджуються різноманітними галузями фундаментальної науки (гідромеханіка, гідродинаміка, фізична та колоїдна хімія і т. ін.). Проте, на відміну від цих галузей теорія фільтрування розвинута явно недостатньо і повинна, як однозначно свідчить досвід фундаментальної науки, пройти всі відповідні етапи вдосконалення, зокрема, мати узагальнену математичну модель, яка враховувала б основні властивості процесів фільтрування.

Дійсно, область застосовності найбільш відомих математичних моделей теорії фільтрування через пористі середовища, запропонованих, як правило, багато десятирічь назад обмежена численними припущеннями, орієнтованими на отримання простих розрахункових формул для обчислення основних технологічних характеристик. Саме такий зміст вкладався у домінуючу тоді і досить розповсюджену і зараз у середовищі дослідників з питань, пов'язаних з водопостачанням точку зору, щодо „раціонального” співвідношення теорії і практики виражену загальновідомою фразою “доопрацювання теорії до рівня інженерних розрахунків”. Із широким впровадженням комп'ютерної техніки і відповідного математичного забезпечення докорінно змінилося саме поняття інженерних розрахунків.

Зважаючи на великі об'єми рідин, що фільтруються, використовуваних при цьому фільтруючих матеріалів, їх відносно високу вартість, розміри матеріальних втрат через не досить ефективне очищення технологічних рідин, масштаби існуючих і можливих екологічних проблем, явно недостатньо

розвинену теорію процесів фільтрування можна стверджувати, що моделювання процесів фільтрування через пористі середовища є надзвичайно актуальним.

Аналіз основних недоліків класичної моделі Шехтмана [158, 197-203] показав, що ця модель, зокрема, не враховує існування стану граничного насичення завантаженням осадом. В подальшому даний недолік був усунений. Проте і після цього область застосовності моделі Шехтмана залишається вкрай обмеженою численними припущеннями - постійна швидкість фільтрування і концентрація домішок у вихідній рідині, завантаження фільтра однорідне і вільне від осадку в початковий момент часу, тощо. Між тим деякі з вищезазначених недоліків усуваються безпосереднім узагальненням моделі.

Мета даної частини роботи полягає в аналізі особливостей фільтрування рідин із змінною концентрацією домішок фільтрами, що функціонують за законами, прийнятими в узагальненій моделі Шехтмана

$$\varepsilon(x) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \beta C \left(1 - \frac{\rho}{\rho^*}\right) \quad (5.5)$$

$$C(x,t) \Big|_{x=0} = C_0(t) \quad \rho_{t=0} = \rho(x) \quad (5.6)$$

де, x - координата в напрямку фільтрування ($0 \leq x \leq L$), t – час,

$C(x,t)$ і $\rho(x,t)$ - концентрації відповідно домішкових частинок, завислих у рідині, що фільтрується і частинок осадка,

$C_0(t)$ - концентрація завислих домішкових частинок на вході фільтра, ρ^* - гранична густина насичення завантаження осадком,

$\rho_0(x)$ – початковий розподіл осадка в завантаженні,

$v = \text{const}$ – швидкість фільтрування, ε - пористість завантаження,

β - кінетичний коефіцієнт.

Від свого прототипу вона відрізняється, по-перше, наявністю у рівнянні балансу (1) члена $\varepsilon(x) \frac{\partial C}{\partial t}$, по-друге, в рівнянні кінетики (5.2) враховане існування стану граничного насичення завантаження осадом, по-третє,

концентрація домішок у рідині, що надходить на вхід фільтра, вважається змінною, а початковий розподіл осадка $\rho_0(x)$ відмінним від нуля.

Залежність пористості завантаження від часу не враховується, тому що вона дуже повільно змінюється у вузькому діапазоні значень (як правило, пористість завантаження змінюється від значень порядку 0,4 до значень порядку 0,2 до кінця фільтроциклу, тобто за час більше 10 год). Також вважається, що залежність ε від x не призводить до помітної залежності β і ρ^* від x .

Модель (5.4) - (5.6), застосовується лише у тих випадках, коли явищем відриву частинок осадка можна знехтувати. Дійсно, з рівняння кінетики випливає, що похідна $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ завжди невід'ємна, навіть якщо концентрація на вході фільтра дорівнює нулю ($C_0=0$), тобто осадок у цій моделі вважається таким, що не вимивається. Інтегруючи систему (5.4), (5.5) з додатковими умовами (5.6), дістанемо концентрацію домішкових частинок:

$$C_0(\tau) \exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right)$$

$$C(x, \tau) = \frac{\exp\left\{\frac{\beta}{v} \int_0^x \left[1 - \frac{\rho_0(x')}{\rho^*}\right] dx'\right\} + \exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right) - 1}{\exp\left\{\frac{\beta}{v} \int_0^x \left[1 - \frac{\rho_0(x')}{\rho^*}\right] dx'\right\} + \exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right) - 1} \cdot \rho^* \left[\exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right) - 1 \right] + \rho_0(x) \exp\left\{\frac{\beta}{v} \int_0^x \left[1 - \frac{\rho_0(x')}{\rho^*}\right] dx'\right\} \quad (5.7)$$

$$\rho(x, \tau) = \frac{\rho^* \left[\exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right) - 1 \right] + \rho_0(x) \exp\left\{\frac{\beta}{v} \int_0^x \left[1 - \frac{\rho_0(x')}{\rho^*}\right] dx'\right\}}{\exp\left\{\frac{\beta}{v} \int_0^x \left[1 - \frac{\rho_0(x')}{\rho^*}\right] dx'\right\} + \exp\left(\frac{\beta}{\rho^*} \int_0^\tau C_0(\tau') d\tau'\right) - 1} \quad (5.8)$$

$$\text{Тут } \tau = t - \frac{1}{v} \int_0^x \varepsilon(x') dx' \cdot \frac{1}{v} \int_0^x \varepsilon(x') dx'$$

Звідси видно, що часова поправка, яка дорівнює часу поширення потоку, що фільтрується, від входу фільтра до перерізу x , може бути суттєвою або на початковому етапі фільтрування, особливо при зарядці фільтра, або при сумірних з нею періодах зміни вхідної концентрації, а також у тих випадках,

коли розглянута модель застосовується до опису процесів типу мембранних, з малим часом “захисної дії”.

Важливою особливістю моделі (5.4)—(5.5) є те, що гранична густина насичення завантаження осадом $\rho^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho = const$ не виражається через параметри і функції, що фігурують у ній. Проте це не суперечить загальноприйнятій аналогії між процесами сорбції газів і фільтрування, у силу якої концентрація домішок у вихідній рідині $C_0 = const$ розглядається як рівновагова величині $\rho^* = const$. Дійсно, якщо в осадку, що формується, домінує вимивна фаза, то має місце зазначена аналогія. Якщо ж осадок складається в основному з не вимивної фази, то ρ^* можна вважати незалежним від закону зміни вхідної концентрації. Численні експериментальні роботи показали, що в залежності від умов фільтрування співвідношення між двома можливими формами осадка коливається в широких межах, що і повинні відбивати відповідні математичні моделі.

На рис. 5.2-5.5 представлено криві, що ілюструють принципові відмінності фільтрування рідин із постійною і змінною концентрацією домішок. Розрахунки виконували за формулами (5.7), (5.8) у безрозмірних змінних

$$\tilde{x} = \frac{\beta x}{v}, \quad \tau_1 = \beta t, \quad \tilde{C} = \frac{C}{C_m}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \quad T_1 = \beta T$$

для випадку $\rho_0(x) \equiv 0$ та $C_0(t) = C_m (1 + \sin \frac{2\pi t}{T})$ без урахування часової поправки

$\frac{1}{v} \int_0^x \varepsilon(x') dx'$, несуттєвої при часах фільтрування значно більших часу поширення рідини через фільтр.

Вибір синусоїдального як найпростішого закону зміни концентрації на вході фільтра, пояснюється тим, що, власне кажучи, практично будь-яка реальна крива $C_0(t)$ може бути представлена рядом Фур'є. Гранична густина насичення ρ^* формально вважалася рівноваговою середньому значенню концентрації $C_0(t)$ рівному C_m .

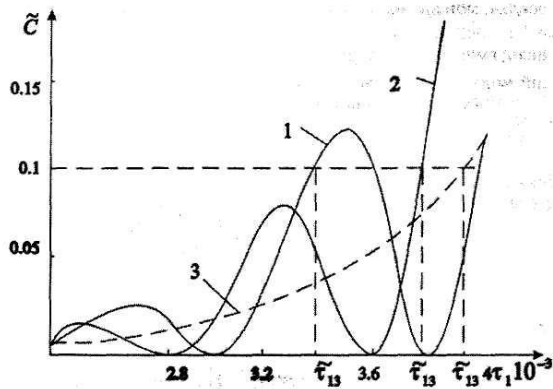


Рис. 5.2 Часова залежність концентрації \tilde{c} на виході фільтра. Крива 1- $T_1=800$; 2-750; 3- ∞ ($C_0=C_m=\text{const}$) ($\tilde{x} = 10$), $\tilde{C}_n = 0,1$ -рівень концентрації проскакування.

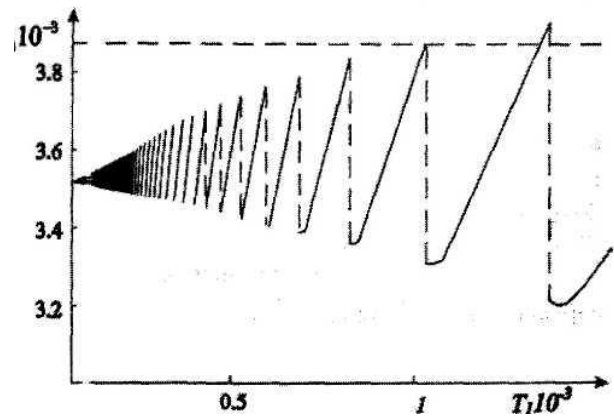


Рис. 5.3 Залежність часу захисної дії фільтра від періоду коливання вхідної концентрації ($\tilde{x} = 10$, $\tilde{C}_n = 0,1$).

Такий вибір незалежного від вхідної концентрації параметра ρ^* зроблений для спрощення порівняння наведених кривих з відповідними кривими, побудованими за формулами моделі Мінца [217-220]. Порівняння кривих вказує на можливу стрибкоподібну зміну часу захисної дії при зміні періоду коливання вхідної концентрації.

Характер залежності концентрації на виході фільтра дозволяє також стверджувати, що класичне означення часу захисної дії, як часу досягнення вихідною концентрацією рівня концентрації проскакування стосовно до фільтрування рідин із змінною концентрацією домішок у загальному випадку, неприйнятне. Дійсно, при їх фільтруванні концентрація фільтрату коливається, а не монотонно зростає як у випадку фільтрування рідин із постійною концентрацією домішок. Тому часто мають місце технологічні ситуації, коли для запобігання значним матеріальним втратам фільтрування доцільно продовжувати навіть після перевищення концентрацією фільтрату рівня концентрації проскакування.

Останній можна задавати як певну частину постійної складової концентрації на вході фільтра. У якості критерію для визначення моменту

припинення процесу фільтрування може вибиратися припустима "потужність" викидів концентрації фільтрату над рівнем концентрації проскакування, їх частота, тривалість, тощо.

Часова залежність (рис. 5.2) дозволяє оцінити різницю величин часів захисної дії фільтра в залежності від періоду $T_1 = \beta T$. Дійсно, якщо час захисної дії фільтрів при змінній вхідній концентрації визначається так само як і при постійній, рівній її середньому значенню за час, кратний періоду T_1 , то в наведеному на рис. 5.2 діапазоні зміни T_1 відносна помилка може досягати 17 %. Природно, закон зміни вхідної концентрації може бути таким, що основна частина сімейства кривих у розглянутому діапазоні зміни T_1 йшла б вище штрихової лінії.

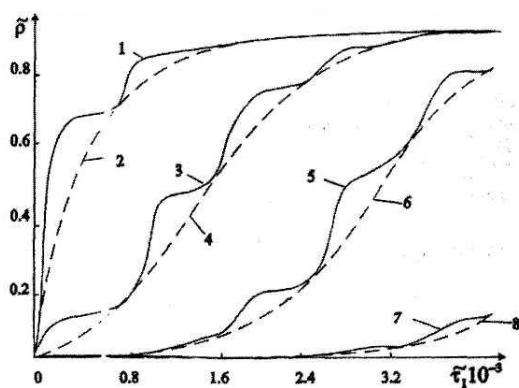
З огляду на об'єми та вартість очищення технологічних рідин і промислових вод за допомогою фільтрів, робота яких достатньо адекватно описується моделлю Шехтмана, ясно наскільки великими є матеріальні втрати через неправильний метод визначення параметрів. Поява вигину у нижній частині крайніх праворуч кривих свідчить про неоднозначність часу захисної дії фільтра як функції T_1 . Справді, з виразу (5.4) випливає, що при зроблених припущеннях, значення концентрації \tilde{C} визначається, власне кажучи, середнім значенням вхідної концентрації за час τ_1 , точніше

$$\text{величиною } \int_0^{\tau_1} \tilde{C}_0(\tau) d\tau = \tau_1 + \frac{T_1}{2\pi} \left(1 - \cos \frac{2\pi\tau_1}{T_1}\right).$$

Процес накопичення осаду в різних перерізах завантаження відображений на рис. 5.4. Криві густини $\tilde{\rho}$ при змінній концентрації на вході фільтра лежать вище штрихових кривих, які відповідають постійній вхідній концентрації, рівній середньому значенню $\tilde{C}_0(\tau)$ за час кратний періоду T_1 . Це пояснюється тим, що середнє значення $\tilde{C}_0(\tau)$ за довільний проміжок часу більше або дорівнює середньому за час кратний періоду T_1 . У точках кратних періоду T_1 зазначені криві дотикаються. Пологі ділянки кривих $\tilde{\rho}$, які відповідають від'ємній півхвилі синусоїди $\sin \frac{2\pi\tau_1}{T_1}$ свідчать, що осади не вимиваються.

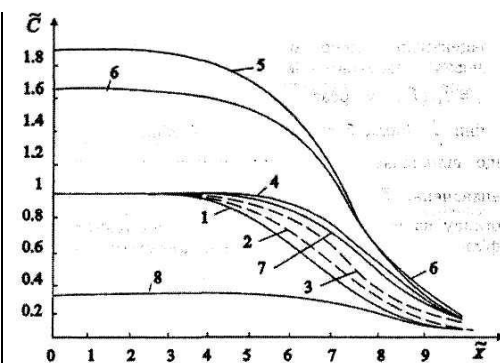
Дійсно, для будь-яких \tilde{x} значення $\tilde{\rho}$ не спадають навіть при нульовій вхідній концентрації, що має місце в точках $\tau_1 = \frac{3}{4}T_1 + 2k\pi$, де $k=0,012$. Розподіл концентрації \tilde{C} за висотою завантаження в різні моменти періоду коливання вхідної концентрації показаний на рис. 5.4. У моменти часу τ_1 , рівні 3200 і 4000, що відповідають нулям синусоїди $\sin \frac{2\pi\tau_1}{T_1}$ середні значення вхідної концентрації за час τ_1 , і за час кратний періоду T_1 співпадають. Тому криві при змінній і постійній вхідній концентрації в ці моменти часу також співпадають.

Максимальні відмінності концентрацій \tilde{C} у двох випадках, що розглядаються, мають місце при $\tau_1 = 3400$ і 3800 . У момент $\tau_1 = 3800$ концентрація \tilde{C} в усіх точках завантаження фільтра і на його вході стає рівною нулю. Це пояснюється тим, що "різницею фаз" концентрацій на вході і виході фільтра в нашому випадку можна знехтувати, оскільки час поширення рідини через фільтр рівний $\varepsilon L/v$ значно менший періоду T_1 . Дійсно, $T_1 \gg \varepsilon L/v$ оскільки $T_1 = \beta T = 800 \gg (\varepsilon \beta L/v) = \varepsilon \tilde{L}; \tilde{L} = 10, \varepsilon < 1$.



Криві 1, 2- $\tilde{x}=0$; 3, 4-3; 5, 6-6; 7, 8-10

Рис. 5.4 Залежність щільності насичення завантаження осадом $\tilde{\rho}$ від часу при $T_1=800$ (-----) і $C_0 = \text{const}$ (----).



Крива 1- $\tau_1=3200$; 2-3400; 3-3600; 4-4000; 5-3400; 6-3500; 7-3600; 8-3700

Рис. 5.5 Розподіл концентрації \tilde{C} по \tilde{x} у різні моменти періоду T_1 (-----) і $C_0 = \text{const}$ (-----).

З тієї ж причини на кривих розподілу концентрації \tilde{C} , рис. 5.4, і густини $\tilde{\rho}$ по x у різні моменти часу не видно пульсацій, обумовлених коливаннями

концентрації $\tilde{C}(\tau_1)$. Щоб не ускладнювати рис. 5.4, на ньому не показані криві розподілу \tilde{C} для $\tau_1=3500, 3700, 3800$ при постійній вхідній концентрації, оскільки ясно, що вони б лежали у вузькій області між штриховою кривою $\tau_1=3400$ і суцільною кривою $\tau_1=4000$.

Фільтрування через пористі середовища із спадною швидкістю.

Проведемо аналіз в припущенні, що масоперенос у фільтрах відбувається за законами, що відповідають прямокутній ізотермі сорбції

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v(t) \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \begin{cases} \beta(t)C & \text{при } \rho < \rho_0(t), \\ \frac{\partial \rho_0(t)}{\partial t} & \text{при } \rho = \rho_0(t), \end{cases} \quad (5.10)$$

$$C|_{x=0} = C_0 = \text{const}, \quad \rho|_{t=0} = \rho_n(x), \quad (5.11)$$

де, t – час;

x – координата вздовж фільтра ($0 \leq x \leq L, L$ – висота завантаження);

$C(x,t)$ і $\rho(x,t)$ – концентрації відповідно домішкових частинок, завислих у рідині, що фільтрується, і частинок осадка;

C_0 – концентрація завислих домішкових частинок на вході фільтра;

$\rho_0(t)$ – гранична густина насичення завантаження осадком;

$\rho_n(x)$ – початковий розподіл осадка у завантаженні;

v – швидкість фільтрування,

$\beta(t)$ – кінетичний коефіцієнт.

Розглянемо спочатку алгоритм точного розв'язання поставленої задачі на прикладі декількох перших етапів масопереносу в припущенні, що в початковий момент часу завантаження фільтра вільне від осадку ($\rho_n(x) \equiv 0$), а швидкість фільтрування спадає за ступінчастим законом (рис.5.6).

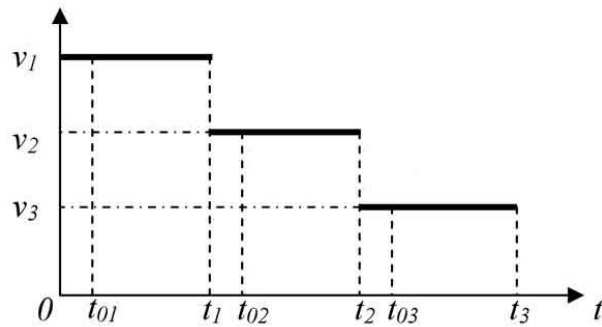


Рис. 5.6 – Ступінчастий закон спадання швидкості фільтрування:

t_i – моменти часу, в які швидкість фільтрування зменшується стрибком;

t_{oi} – час заповнення вхідного перерізу завантаження осадком до гранично можливого значення ρ_{oi} при швидкості фільтрування $v_i = \text{const}$;

i – індекс, що характеризує величину швидкості фільтрування ($i=1, 2, \dots$).

Для розрахунків на перших етапах будемо використовувати рівняння для часу $T(x)$ відпрацювання перерізу x до ρ_0 при довільному початковому розподілі осаду $\rho_n(x)$, спрощене до випадку фільтрів з однорідним завантаженням сталого перерізу і постійної вхідної концентрації

$$C_0 \frac{dT(x)}{dx} = -\frac{d\rho_n(x)}{dx} + \frac{1}{v} [\rho_0 - \rho_n(x)] \quad (5.12)$$

На цих етапах повинні виконуватися умови:

$$C_0[x, T(x)] = C_0, \quad (5.13)$$

$$\rho[x, T(x)] = \rho_0. \quad (5.14)$$

(Надалі індексом i позначаються величини, що відповідають швидкості фільтрування v_i).

Етап 1 ($0 \leq t \leq t_{o1}$).

З рівнянь (5.6), (5.7) безпосередньо отримуємо

$$C(x, t) = C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 x}{v_1}\right), \quad \rho(x, t) = C_0 \beta_1 t \exp\left(-\frac{\beta_1 x}{v_1}\right). \quad (5.15)$$

Час t_{o1} знаходимо з умови $\rho(0, t_{o1}) = \rho_{o1}$ і виразу (5.12) для ρ . Очевидно

$$t_{o1} = \frac{\rho_{o1}}{\beta_1 C_0}. \quad (5.16)$$

Етап 2 ($t_{01} \leq t \leq t_1$).

З рівняння (5.9) при $\rho_n(x) \equiv 0$ і умови $T_I(0) \equiv t_{01}$ дістанемо

$$T_I(x) = \frac{\rho_{01}x}{C_0 v_1} + t_{01}. \quad (5.17)$$

Звідси знаходимо обернену до $T_I(x)$ функцію $X_I(t)$, яка має зміст координати останнього в напрямку фільтрування шару завантаження заповненого осадком до ρ_{01} на момент часу t

$$X_I(t) = \frac{C_0 v_1}{\rho_{01}} (t - t_{01}). \quad (5.18)$$

Якщо $0 \leq x \leq X_I(t_1)$, то

$$C(x, t) \equiv C_0, \quad \rho(x, t) \equiv \rho_{01}. \quad (5.19)$$

Враховуючи умови (5.10), (5.11), з рівнянь (5.6), (5.7) і виразу (5.14) випливає

$$\begin{aligned} C(x, t) = C_0 \exp\left\{-\frac{\beta_1}{v_1} [x - X_I(t)]\right\}, \quad \rho(x, t) = C_0 \beta_1 t_{01} \exp\left(-\frac{\beta_1 x}{v_1}\right) + \\ + C_0 \beta_1 \int_{t_{01}}^t \exp\left\{-\frac{\beta_1}{v_1} [x - X_I(\tau)]\right\} d\tau = A_1 \exp\left(-\frac{\beta_1 x}{v_1}\right), \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\text{де, } A_1 = \rho_{01} \exp\left[\frac{C_0 \beta_1}{\rho_{01}} (t - t_{01})\right].$$

Етап 3 ($t_1 \leq t \leq t_{02}$).

З точністю до часу встановлення стаціонарного режиму фільтрування, тобто часу порядку x/v , з системи (5.6)–(5.8) маємо

$$C(x, t) = C_0 \exp\left(-\frac{\beta_2 x}{v_2}\right), \quad \rho(x, t) = \rho_n(x) + C_0 \beta_2 (t - t_2), \quad (5.22)$$

$$\text{де, } \rho_n(x) = \begin{cases} \rho_{01} & \text{при } 0 \leq x \leq X_I(t_1), \\ A_1 \exp\left(-\frac{\beta_1 x}{v_1}\right) & \text{при } x \geq X_I(t_1). \end{cases} \quad (5.23)$$

З виразу (5.9) для ρ випливає

$$t_{02} = t_1 + \frac{\rho_{02} - \rho_{01}}{C_0 \beta_2}. \quad (5.24)$$

Етап 4 ($t_{02} \leq t \leq t_2$).

Досягнутий за час t_1 розподіл осадка в завантаженні є початковим розподілом при фільтруванні на протязі часу $(t_2 - t_1)$, (вираз 5.19). Тому при $X_2(t) \leq x \leq X_1(t_1)$ на підставі рівняння (5.9) будемо мати

$$C_0 \frac{dT_2(x)}{dx} = \frac{1}{v_2} (\rho_{02} - \rho_{01}), \quad (5.25)$$

де, $T_2(x)$ – час заповнення осадком перерізу x до ρ_{02} ;

$X_2(x)$ – координати останнього в напрямку фільтрування шару завантаження, заповненого осадком до гранично можливого значення при швидкості фільтрування v_2 .

З рівняння (5.21) і умови $T_2(0) = t_{02}$ визначимо

$$T_2(x) = t_{02} + \frac{(\rho_{02} - \rho_{01})x}{C_0 v_2}. \quad (5.26)$$

Звідси знаходимо обернену до $T_2(x)$ функцію

$$X_2(t) = \frac{C_0 v_2 (t - t_{02})}{\rho_{02} - \rho_{01}}. \quad (5.27)$$

При $x \geq X_1(t_1)$ після підстановки відповідного виразу для $\rho_n(x)$, (вираз 5.19), в рівняння (5.9) матимемо

$$C_0 \frac{dT_2(x)}{dx} = -\frac{d}{dx} \left[\frac{\rho_{02} - A_1 \exp(-\frac{\beta_1 x}{v_1})}{\beta_2} \right] + \frac{1}{v_2} \left[\rho_{02} - A_1 \exp(-\frac{\beta_1 x}{v_1}) \right] \quad (5.28)$$

Звідси

$$T_2(x) = \frac{A_1}{C_0} \left(\frac{1}{\beta_2} - \frac{v_1}{\beta_1 v_2} \right) \exp(-\frac{\beta_1 x}{v_1}) + \frac{\rho_{02} x}{C_0 v_2} + t_{02}. \quad (5.29)$$

Проте, для знаходження оберненої до $T_2(x)$ функції $X_2(t)$ тут необхідно вже використовувати чисельні розрахунки.

Таким чином, при $0 \leq x \leq X_2(t) \leq X_1(t_1)$

$$C(x, t) \equiv C_0, \quad \rho(x, t) \equiv \rho_{02}. \quad (5.30)$$

При $x \geq X_2(t)$

$$C(x, t) = C_0 \exp\left\{-\frac{\beta_2}{v_2} [x - X_2(t)]\right\}, \quad \rho(x, t) = C_0 \beta_1 t_{01} \exp(-\frac{\beta_1 x}{v_1}) +$$

$$\begin{aligned}
& + C_0 \beta_1 \int_{t_{01}}^{t_{02}} \exp\left\{-\frac{\beta_1}{v_1} [x - X_1(\tau)]\right\} d\tau + \\
& + C_0 \beta_2 \int_{t_{02}}^t \exp\left\{-\frac{\beta_2}{v_2} [x - X_2(\tau)]\right\} d\tau .
\end{aligned} \tag{5.31}$$

Причому, якщо $X_2(t)$ визначається виразом (5.23), то при $X_2(t) \leq x \leq X_1(t_1)$, вирази (5.27), відповідно набувають вигляду

$$\begin{aligned}
C(x,t) &= C_0 \exp\left\{-\frac{\beta_2}{v_2} \left[x - \frac{C_0 v_2 (t - t_{02})}{(\rho_{02} - \rho_{01})}\right]\right\}, \\
\rho(x,t) &= \rho_{01} \exp\left[-\frac{\beta_1 x}{v_1} + \frac{C_0 \beta_1}{\rho_{01}} (t - t_{01})\right] + \\
& + (\rho_{02} - \rho_{01}) \left\{ \exp\left[\frac{C_0 \beta_1 (t - t_{02})}{(\rho_{02} - \rho_{01})}\right] - 1 \right\}.
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Якщо ж для знайденої з виразу (5.25) функції $X_2(t)$ виконується нерівність $X_2(t) \geq X_1(t_1)$, то при $x \geq X_2(t)$ слід користуватися виразом (5.27).

Отже, вирази і рівняння (5.12)–(5.28) достатньо адекватно, без суттєвих додаткових припущень, описують процес масопереносу у фільтрах, що функціонують за законами (5.6)–(5.8) в режимі постійної швидкості фільтрування, яка в момент часу t_1 стрибком переходить від свого початкового постійного значення v_1 до меншого за величиною постійного значення v_2 . Якщо ж на протязі фільтроциклу відбувається декілька стрибків швидкості фільтрування, то алгоритм розрахунку залишається таким самим. Дійсно, на кожному наступному проміжку фільтрування із постійною швидкістю за початковий розподіл осадку слід брати розподіл досягнутий на попередньому проміжку.

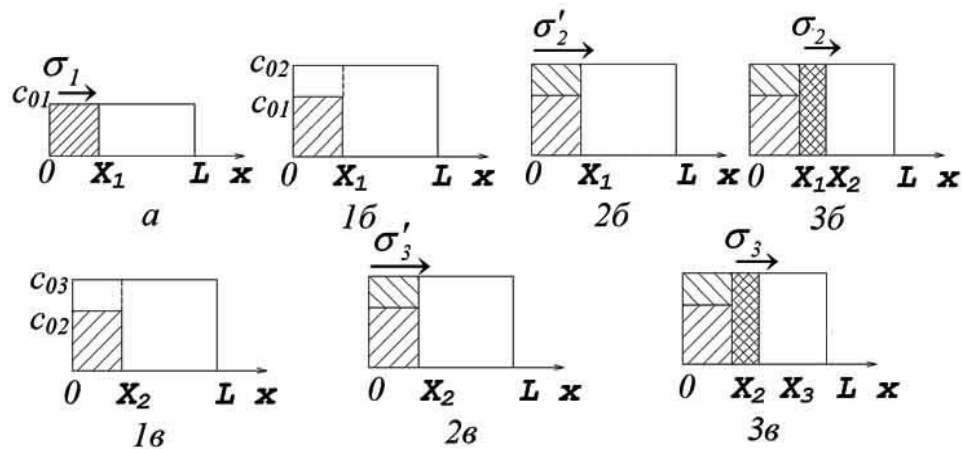
Після чисельного знаходження з рівняння (5.9) в кожному конкретному технологічному випадку функцій $T(x)$ і $X(t)$ залишається знайти концентрації C і c на різних етапах фільтрування за вищенаведеним алгоритмом. Незважаючи на значні незручності, пов'язані, зокрема, з громіздкістю розрахунків, розглянутий точний метод опису процесів масопереносу у фільтрах при ступінчастому законі зміни швидкості фільтрування є єдино можливим. Доцільність же застосування ступінчастого закону з відносно великою

кількістю сходинок для апроксимації з задовільною точністю неперервних законів зміни швидкості фільтрування, принаймні у випадку прямокутної ізотерми сорбції проблематична з вищезазначених причин. Проте, є режими близькі до хвильового з достатньо крутим фронтом концентрацій C і c , коли площею під спадною по x ділянкою цих концентрацій можна знехтувати по зрівнянню з площею під горизонтальною ділянкою, де вони досягають граничних значень C_0 і c_0 . Процес заповнення завантаження осадком в таких режимах, аналіз яких наведено нижче, показано на рис.5.7.

На етапі до першого відпрацювання вхідного перерізу завантаження за час t_{01} швидкість фільтрування можна вважати довільною. Величина t_{01} , як це

впливає з системи (5.6), (5.7), встановлюється з рівності $C_0 \int_0^{t_{01}} \beta(\tau) d\tau = \rho_0(t_{01})$.

При $t \geq t_{01}$ спадну швидкість фільтрування будемо апроксимувати ступінчастою функцією.



$v(t)$: a – за час $t_1 (v=v_1=const)$, $(1б - 3б)$ – на протязі часу $(t_2-t_1) (v=v_2=const)$, $(1в - 3в)$ – на протязі часу $(t_3-t_2) (v=v_3=const)$.

Рис. 5.7 – Схематичне зображення різних фаз заповнення завантаження фільтра осадком при ступінчастому законі спадання швидкості фільтрування

Після формування фронту концентрацій, плоска хвиля за час $\Delta t_1 = t_1 - t_{01}$, розповсюджується із сталою швидкістю σ_1 на відстань

$$X_1 = \sigma_1 \Delta t_1, \quad (5.33)$$

де, $\sigma_1 = \frac{v_1 C_0}{\rho_{01}}$, $v_1 = \text{const}$ – швидкість фільтрування на протязі часу Δt_1 .

Далі швидкість фільтрування зменшується стрибком і приймає значення $v_2 = \text{const}$, яке не змінюється на протязі часу $\Delta t_2 = t_2 - t_1$. Оскільки при зменшенні швидкості фільтрування гранична густина насичення завантаження осадком збільшується до значення ρ_{02} , то за час Δt_2 фронт концентрацій C і ρ повинен сформуватися, просунути на відстань X_1 із швидкістю σ'_2 , а потім зі швидкістю σ_2 розповсюдитися на відстань $(X_2 - X_1)$. Отже,

$$\Delta t_2 = (t_{02} - t_{01}) + \frac{X_1}{\sigma'_2} + \frac{X_2 - X_1}{\sigma_2}.$$

Тут t_{02} – час відпрацювання вхідного перерізу фільтра до ρ_{02} .

$$\text{Звідси } X_2 = \left(1 - \frac{\sigma_2}{\sigma'_2}\right) X_1 + \sigma_2 [\Delta t_2 - (t_{02} - t_{01})]. \quad (5.34)$$

Аналогічно знаходимо

$$X_3 = \left(1 - \frac{\sigma_3}{\sigma'_3}\right) X_2 + \sigma_3 [\Delta t_3 - (t_{03} - t_{02})], \quad (\Delta t_3 = t_3 - t_2). \quad (5.35)$$

Враховуючи, що

$$\sigma'_i = \frac{C_0 v_i}{\rho_{0i} - \rho_{0(i-1)}}, \quad \sigma_i = \frac{C_0 v_i}{\rho_{0i}}, \quad (i = \overline{1, n}),$$

на підставі виразів (5.29)–(5.31) отримуємо

$$X_n = \left(1 - \frac{\sigma_n}{\sigma'_n}\right) X_{n-1} + \sigma_n [\Delta t_n - (t_{0n} - t_{0(n-1)})], \quad (\Delta t_n = t_n - t_{n-1}). \quad (5.36)$$

Виконуючи граничний перехід у виразі (5.32), будемо мати

$$\frac{C_0}{\rho_0(t_3)} \int_{t_{01}}^{t_3} \left[1 - \frac{dt_0(t)}{dt}\right] v(t) dt = L, \quad (5.37)$$

де, $t_0(t) = \frac{\rho_0(t)}{C_0 \beta(t)}$, t_3 – час захисної дії фільтра (в (5.33) враховано,

що $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \Delta t_i = t_3 - t_{01}$).

Отримане рівняння для визначення часу захисної дії фільтра t_3 при спадній швидкості фільтрування має наочний фізичний зміст, що зводиться до

наступного. Час захисної дії фільтра t_3 дорівнює частці від ділення місткості фільтра $\rho_0(t_3)L$ в момент часу t_3 на масу осада $C_0 v_{cp}$, яка вноситься потоком у завантаження за одиницю часу із середньою швидкістю [223]:

$$v_{cp} = \frac{1}{t_3} \int_0^{t_3} \left[1 - \frac{dt_0(t)}{dt}\right] v(t) dt$$

5.5. Обґрунтування можливості використання відходів в аграрній сфері та направлених на забезпечення екологічної безпеки

Поліпшення стану екологічної безпеки за рахунок використання відходів в аграрній сфері реалізується в даному дослідженні за рахунок застосування відходів в процесі вирощування сільськогосподарських культур. Застосування відходів очисних споруд в аграрній сфері сприяє очищенню водного середовища та ґрунтів і, в свою чергу, приводить до підвищення рівня екологічної безпеки. Зазначені аспекти викладені нижче у цьому розділі дисертації.

Скинуті осаді стічних вод, або їх сухий залишок після первинної їх обробки наносять шкоду навколишньому середовищу. Крім забруднення джерел водопостачання відбувається забруднення ґрунтів та підземних вод. Забруднення зовнішнього середовища за рахунок скидів забруднених вод змінюють на гірше картину здоров'я, збільшують кількість різноманітних захворювань людини і тварин. На сьогодні найбільш раціональним, ефективним і екологічно вигідним шляхом розв'язання проблеми очищення природного середовища є біоконверсія відходів у екологічно чисте високо ефективне добриво біогумус і компост [105-106, 121, 125, 145-146].

Осад (мул) це земляста маса, яка складається з органічних і мінеральних відкладів. На них припадає від 0,5 до 1% об'єму стічних вод що очищаються. Свіжий осад має вологість 92-95 %, і в залежності від прийнятої технології піддається компостуванню, бродінню і термічному осушуванню. Саме використання біогумусу дозволяє не тільки реанімувати ґрунти, що піддалися

впливу негативних антропогенних факторів, очищає їх від важких металів, залишків пестицидів, радіонуклідів, але й забезпечує отримання високих врожаїв екологічно чистої сільськогосподарської продукції.

Для використання мулу в сільському господарстві необхідно провести хіманаліз, визначити вміст важких металів, мікроелементів. Подібні дослідження ми вирішили провести в м. Хмельницькому, підприємства якого є активними виробниками друкованих плат, що використовують процеси травлення підложок та цілий ряд гальванічних процесів.

Осади вод очисних каналізаційних споруд міста Хмельницького, серед яких і скиди від діючих підприємств радіоелектронної промисловості були піддані аналізу в т.ч. хімічному аналізу на предмет вмісту важких металів, агрохімічного складу. Дані досліджень наведені в таблиці 5.7.

Слід зазначити, що проби з мулових площадок містять високий процент органіки, більше 30 %; разом з цим в пробах найвища зольність, а водні витяжки мають слаболужний характер ($7 < \text{pH} < 8$).

У досліджуваних пробах є помітні кількості фосфору та нітратного азоту, що можна відмітити як позитивний фактор тим більше, що ці елементи є важливими компонентами добрив, які відіграють важливу роль у життєдіяльності рослин. Фосфор являється одним із компонентів складних білків що приймає участь у вуглеводному обміні. При його недостатці різко знижується врожай і його якість.

Важливим фактором для утворення органічної речовини в рослинах є забезпечення середовища мікроелементами - калієм, кальцієм, магнієм [145, 267].

Калій входить як необхідний будівельний матеріал у склад білкової молекули і не може бути замінений іншим елементом.

Кальцій є головним коагулятором ґрунтових золів, йому належить виключна роль у згортанні і затримці циркулюючих у ґрунтових розчинах мінеральних і органічних золів. Особливо позитивна роль кальцію на кислих підзолистих ґрунтах, де його внесення сприяє утворенню дрібнозернистої структури ґрунту.

Таблиця 5.7 Осади вод очисних каналізаційних споруд

Місце відбору	% вологи	% золи	% органіки	pH	Вміст % фосфору	Масова частка азоту нітратів, млн. ⁻¹
Мул з мулових площадок	43,0	63,5	36,8	7,2	1,75	36,5
Мул з мулових ставів	77,5	83,0	16,1	7,43	3,12	66,1
Мул з кагатів	75,1	85,3	13,7	7,41	2,54	66,5

Магній один з найнеобхідніших елементів живлення рослин. Він є складовою хлорофілу та відіграє важливу роль у процесах проникнення фосфорної кислоти у рослини [145].

Дослідження проб осадів стічних вод міста на предмет вмісту згаданих макроелементів наведені в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 Вміст мікроелементів в пробах осадів стічних вод г/кг сирової маси

К	Ca	Mg
2,79	6,68	4,26

Дані цієї таблиці свідчать про те, що за вмістом мікроелементів осади стічних вод наближаються до рівня забезпеченості цими мікроелементами підзолистих ґрунтів. За допомогою приладу "Plasmaguant-Π0" проби осадів стічних вод аналізувалися на вміст важких металів (табл. 5.9). Одержані результати свідчать про те, що взірці досліджуваних проб не містять високих концентрацій важких металів, але вміст ртуті в окремих пробах від 0,45 до 0,85 мг/кг сирової речовини. Це концентрації не високі, але це вища межа границі ГДК для продуктів харчування.

Таблиця 5.9 Вміст важких металів в пробах осадів вод очисних каналізаційних споруд, мг/кг сирової маси

Місце відбору	Hg	Fe	Cz	Zn	Cd	Sz	Cu	Pb	Mh
Мул з мулових площадок	0,45	33	2,7	3,9	0,35	1,02	1,3	0,2	0,74
Мул з мулових ставів	0,85	13,5	0,75	0,98	0,04	0,23	0,84	0,15	0,55
Мул з кагатів	0,8	12,75	1,05	1,2	0,045	0,24	0,9	0,91	0,41

Аналогічний стан з вмістом у осадах стічних вод решти токсичних елементів - свинцю, кадмію, міді. Згідно отриманих результатів досліджень мулу можна зробити висновок, що він мало чим поступається перед гноєм ВРХ (таблиця 5.10), а по деяких показниках навіть перевищує його.

Таблиця 5.10 Порівняльна характеристика хімічного складу гною ВРХ і мулу очисних споруд м.Хмельницького, (кг на 1 т орг. добрива).

Назва добрив	Азот	Фосфор	Калій	Органічна речовина
Гній ВРХ	3,5-7,0	1,5-3,0	4,0-9,0	190-230
Мул з 2 пл.	6,5	1,4	1,6	328
Мул з 4 пл.	5,2	2,1	2,5	364

В середньому можна вважати, що мул з мулових майданчиків каналізаційних споруд м. Хмельницького при вологості 80 % містить 5,8 кг N, 1,8 кг P_2O_5 і 2 кг K_2O в перерахунку 1 т органічного добрива. Крім того, мул містить значну кількість мікроелементів: 1,2 % міді, 3,6 % цинку, 4,3 % марганцю; та органічної речовини - 34,6 %.

На основі викладеного вище та на основі рекомендацій Хмельницького обласного державного проектно-технологічного центру охорони родючості ґрунтів і якості продукції можна зробити відповідні висновки.

5.6. Висновки до розділу 5

1. Створено математичну модель процесу фільтрування стічних вод з постійною і змінною концентрацією домішок через пористі середовища із спадною швидкістю, що дозволяє мінімізувати негативний вплив рідких скидів у водні об'єкти довкілля та утворення шламів.

2. Розроблено установку та досліджено закономірності осаду з використанням псевдозрідженого шару для утилізації кадмію з промивних вод гальванічних виробництв.

3. Теоретично та експериментально підтверджено можливості використання як електроди окремих форм з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ.

4. Проведені хімічні, фізико-хімічні дослідження зразків осадів стічних вод дозволяють стверджувати, що стічні води каналізаційних споруд містять задовільну кількість органічної маси та мікроелементів, а вміст важких металів у пробах осадів стічних вод не перевищує ГДК.

5. Дані досліджень осадів очисних споруд свідчать про те, що за вмістом мікроелементів осадів стічних вод наближаються до рівня забезпеченості цими мікроелементами підзолистих ґрунтів.

6. Викладене дозволило міським службам прийняти рішення про можливість вивозу стабілізованого мулу на міське сміттєзвалище як ґрунтової пересипки шарів (копія дозвільного документу знаходиться в додатках).

РОЗДІЛ 6.

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ЗАПРОПОНОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ. ЕКОЛОГОЕКОНОМІЧНИЙ АСПЕКТ СТВОРЕННЯ ОБЛАДНАННЯ

6.1. Коригування травильних розчинів для поліпшення екологічної обстановки навколо підприємств виробництва плат та гальваніки

Аміачний травильний розчин. На основі проведених досліджень розроблено та запропоновано схему безперервного відновлення травильного розчину і подачі його в травильну ванну без зупинки процесу травлення [193]. Принципова схема зменшення шкідливої дії на НПС, здоров'я людини та підвищення екологічної безпеки від застосування розроблених рішень представлена на рис. 6.1.



Рис. 6.1. Схема зменшення шкідливої дії на навколишнє середовище, здоров'я людини та підвищення екологічної безпеки від застосування розроблених рішень

Схему лінії травлення з відведенням на регенерацію частини відпрацьованого розчину та промивних вод показано на рис. 6.2.

Розроблена схема дозволяє проводити регенерацію розчинів у процесі травлення та постійного підтримання концентрації елементів, а значить постійну швидкість травлення плат. Одночасно схема такої лінії дозволяє використовувати стравлену мідь в процесах металізації без скидів стічних вод не допускаючи забруднення НПС.

Для забезпечення з'єднання структурних елементів між собою, конструкцій підвідних, відвідних ділянок трубопроводів використані рекомендації викладені в роботах автора [222, 223].

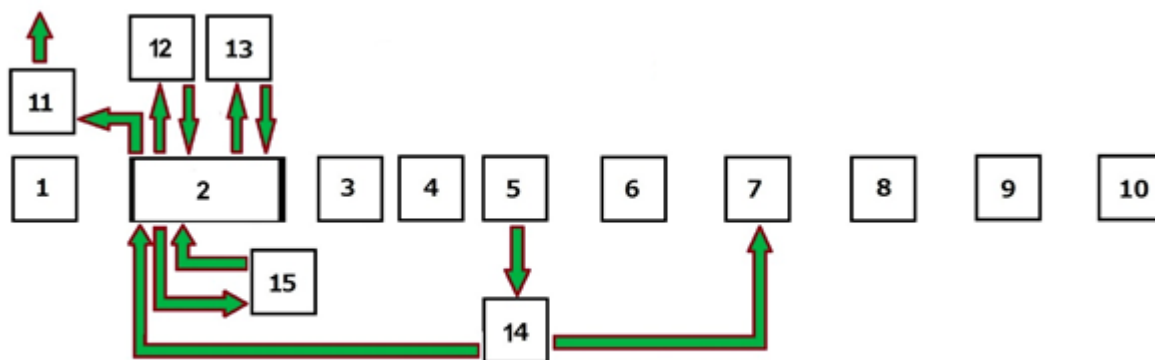


Рис. 6.2. Схема лінії травлення з відведенням на регенерацію

1-модуль загрузки	9-модуль холодного сушіння
2-травильний модуль	10-модуль вигрузки
3-модуль освітлення	11-очисні споруди підприємства
4-оглядовий модуль	12-регенератор травильного розчину
5-3-й модуль каскадного промивання	13-установка нанесення покриттів
6-2-й модуль каскадного промивання	14-регенератор промивних вод
7-1-й модуль каскадного промивання	15-фільтраційна установка
8-модуль горячого сушіння	

Роботу установки можна зрозуміти за такою розробленою схемою (рис. 3.1), а зміну концентрацій компонентів травильного розчину та швидкості травлення у часі експлуатації показано на рис. 6.3. та рис. 6.4[193].

В ежекторі аміак поглинається травильним розчином, а повітря повертається в робочу камеру травильної машини.

Процес десорбції припиняється при досягненні аміачної води в десорбері 5% маси, після чого розчин аміаку замінюється на свіжий. Підтримання рН здійснюється за рахунок подачі 25% розчину аміаку.

Для виключення втрат аміаку в НПС, повітря з робочої камери травильної машини 3 (рис. 3.1) через фільтр 2, де вловлюються краплі травильного

розчину, надходить у десорбер 1 і насичується аміаком. Аміачно-повітряна суміш засмоктується ежектором 4, робочою рідиною якого є травильний розчин.

Спроектовані та випробувані установки працюють в автоматичному та ручному режимах [193].

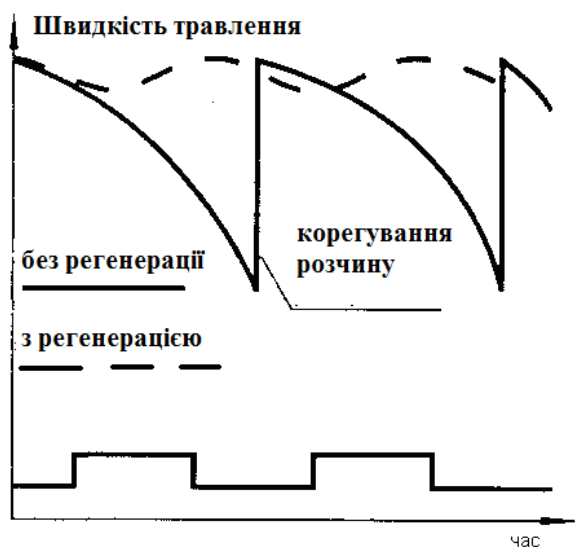


Рис. 6.3 – Зміна швидкості травлення водним розчином у часі в процесі експлуатації

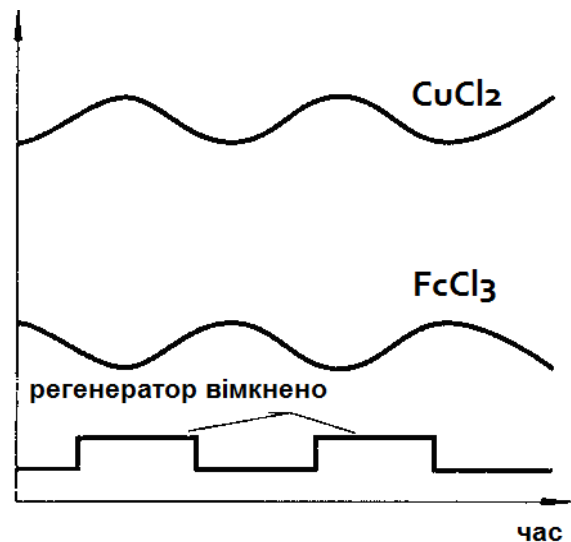


Рис. 6.4 – Зміна концентрацій компонентів водного розчину у часі в процесі експлуатації

Розроблені установки відновлення лужних розчинів мідно-аміачного розчину працюють в складі ліній та окремо. Установки рекомендовано використовувати при концентраціях компонентів, склад яких досліджено та визначено методами факторного експерименту і представлених в табл. 6.1. Рекомендовані характеристики установки наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.1. Рекомендована масова концентрація компонентів установки лужних розчинів

Назва компонентів	Показники, кг/м ³
аміачний комплекс двохлористої міді (по металу)	40-60
амоній хлористий	50-100
аміак водний (25%), або рідкий синтетичний	5-40
кислота ортофосфорна	20-30
pH розчину	8,2-8,4

Запропоновані характеристики можуть бути легко трансформовані для установок іншої продуктивності. Для їх перерахунку в додатках є приклад, який дозволяє за зразком виконати інженерні обчислення і забезпечити необхідні характеристики виробничого процесу та не допустити забруднення НПС.

Таблиця 6.2. Рекомендовані характеристики установки лужних розчинів

Технічні характеристики	показники
Продуктивність по міді	4,0 кг/год.
Число катодів	12
Катодна щільність струму	15-18 А/дм ²
Активна площа однієї сторони катоду	13 дм ²
Температура розчину	40-45°С
Швидкість руху електроліту	0,006 м/с

Технічна характеристика уніфікованої лінії травлення друкованих плат з рекуперацією (відновленням) представлена в табл.6.3 та на рис.6.6.

Таблиця 6.3. Технічна характеристика лінії травлення з регенерацією

Технічні характеристики	показники
Продуктивність, м ² /год	12
Швидкість конвейера, регульована, м/хв	0...2,4
Ширина конвейера: мм повна	550
робоча	500
Розміри заготовок: мм мінімальні	150×150
максимальні	500×600
товщина	0,2...3
Витрата води, м ³ /год.	0,6
Продуктивність витяжної вентиляції, м ³ /год.	800

Для порівняння: діючі лінії травлення ДП мають витрату води від 4,8 до 6 м³/год., а лінія травлення за розробленою схемою має витрату води 0,6 м³/год., що, відповідно, в 8-10 раз менше. Маса видаленої міді може досягає 6-8 кг/год і суттєво залежить від рисунка плати.

Лінію призначено для травлення двосторонніх друкованих плат 4-5 кл. точності лужним мідно-аміачним розчином та освітлення припою (рис. 6.5).

Для підтримання сталої концентрації травильного розчину лінія оснащена пристроєм для експрес-аналізу рН і щільності травильного розчину,

установкою для електрохімічного відновлення розчинів з видаленням міді з водного травильного розчину, або мідненням плат.

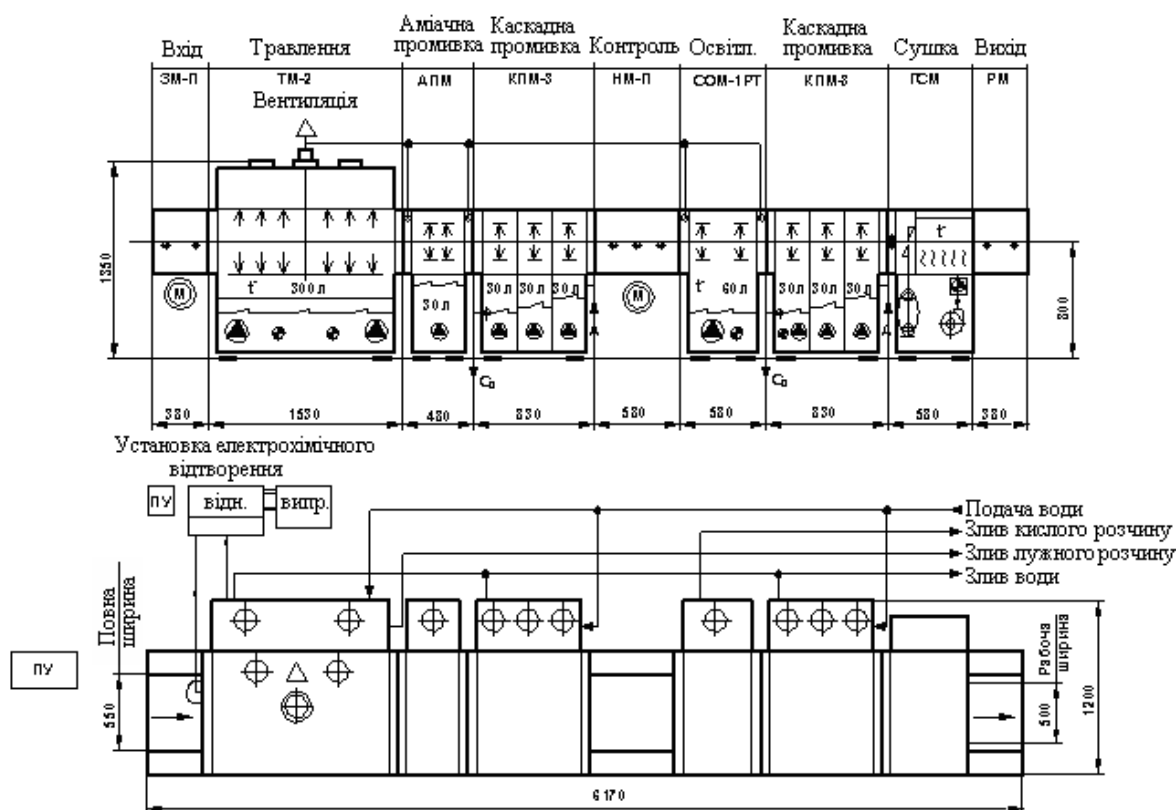


Рис. 6.5 – Схема лінії травлення водним лужним розчином з установкою відновлення

Згідно проведених досліджень та підготовлених рекомендацій працюють лінії на підприємствах України, серед яких “ПАТ Завод Темп”, ТОВ “НПП Спецтехобладнання”, ПП “КН-ЕНЕРДЖІ”, ПАТ “Новатор” та РФ.

Міднохлоридний травильний розчин. За результатами досліджень розроблено та запропоновано до використання установку відновлення кислих водних розчинів. Розроблено установку для відновлення кислих розчинів рекомендована для концентрації компонентів, вказаних у табл. 6.4, загальний вид якої показано на рис. 6.6.

Монтаж установок простий: вони встановлюються поруч із модулем травлення й з'єднуються з ним за допомогою допоміжних трубопроводів. За необхідності, лінію травлення й установки відновлення водних розчинів можна встановлювати в різних приміщеннях і навіть на різних поверхах.

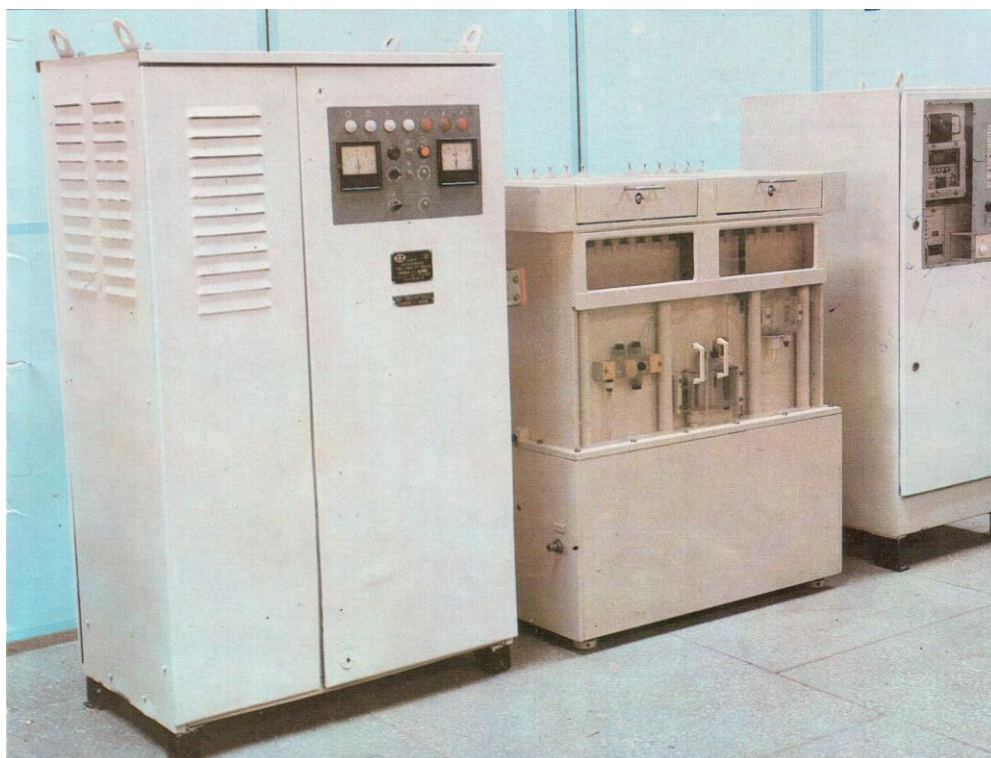


Рис. 6.6. Установа відновлення водних розчинів

Таблиця 6.4. Рекомендовані значення масових концентрацій компонентів установки кислих розчинів

Назва компонентів	Показники, кг/м ³
Мідь двохлориста 2-х водна (CuCl ₂ ·2H ₂ O)	135-145
Залізо трьох хлористе 6-ти водне(FeCl ₃ ·6H ₂ O)	75-85
Амоній хлористий (NH ₄ Cl)	70-85
кислота соляна (HCl)	40-50

Технічні характеристики установки кислих розчинів представлені в табл. 6.5.

Таблиця 6.5 – Рекомендовані технічні характеристики установки

Технічні характеристики	Показники
Продуктивність	1,5 кг/год
Число катодів	12
Температура розчину	36-40°C
Маса установки	1500 кг

Впровадження установок відновлення водних розчинів дозволяє:

- поліпшити екологічну обстановку на ділянці травлення плат;
- підвищити й стабілізувати швидкості травлення друкованих плат на рівні 20 - 30 мкм/хв при поліпшенні його якості;
- виготовляти друковані плати 4-6 класів точності (з мінімальними допусками);
- використати травильний розчин у замкнутому циклі більше 3-х років, поповнюючи його втрати на віднесення з поверхнею плат та у вентиляцію;
- повністю виключити злив відпрацьованих травильних розчинів і витрати на їх нейтралізацію й утилізацію;
- на 80% скоротити непродуктивні витрати хімікатів;
- повернути стравлену із друкованих плат металеву мідь в виробництво плат, на операції мідніння.

Схему установки відновлення водних розчинів подано на рис. 6.7. [193]. Розчинний бак (2) служить ємністю для промивних вод та водних розчинів і є підставкою електролізера-відновника.

У ньому перебувають теплообмінник (3), насосна станція (4), датчики рівня (на схемі не показано) і температури (5) розчину. Злив очищеного розчину з бака виконується відкриттям запірного вентиля ВЗГ. Теплообмінник (3) призначений для відводу надлишків тепла, що виділяється при електролізі, і підтримки необхідного теплового режиму роботи модуля. Він виконаний з титанової труби, прохолоджується проточною водою, витрата якої регулюється вентилем ВР₃ за показниками системи температурної стабілізації (5). Насосна станція (4) розташована на задній кришці розчинного бака й забезпечує подачу розчину в електролізер-відновник і технологічний модуль, у комплексі з яким працює електролізер-відновник. Вона складається із заглибного відцентрового насоса й електродвигуна.

Витрати розчину через електролізер-відновник і технологічний модуль регулюються вентилями ВР₁ і ВР₂, відповідно.

За виконаними дослідженнями спільно з Науково-виробничою екологічною групою “Потенціал” (м. Рівне) розроблена документація для забезпечення потреб реальних підприємств та зменшення впливу на НПС [223].

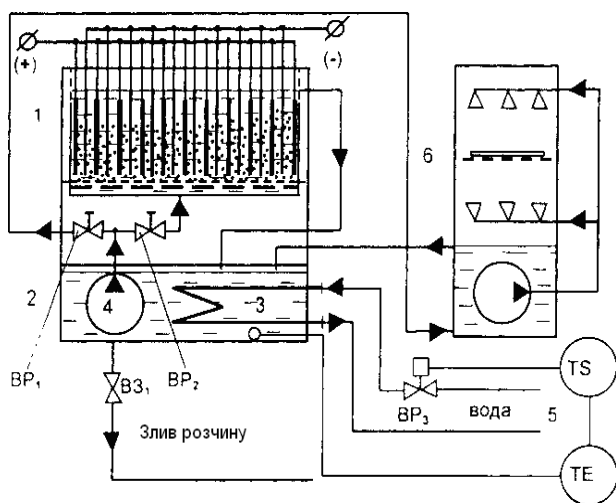


Рис. 6.7 – Схема відновлення з подальшою подачею в травильну машину: 1 – електролізер, 2 – розчинний бак, 3 – теплообмінник, 4 – насосна станція, 5 – сенсори рівня і температури розчину, 6 – травильна машина

Прикладом таких рішень може стати робота на київському підприємстві “Росток”.

Дослідження та проектування системи очисних технологій проведені на даному підприємстві, дозволили при повній потужності видаляти металів більше 31000 кг/рік (табл. 6.6).

Таблиця 6.6 – Кількість видалених металів на київському підприємстві “Росток”

Метал	мідь	нікель	залізо	цинк	хром	олово	кадмій
Кількість, кг/рік	19150	340	10750	210	470	265	50

Запропоновано схему використання чотирикамерного електролізера, яка витримала промислові випробування та рекомендовано його до промислового використання. Технічний результат досягається тим, що подання вхідного травильного розчину в суміжну з катодною камерою створює умови для інтенсивного перенесення іонів міді в катодну камеру, завдяки чому збільшується вихід за струмом міді на катоді, а тому зменшуються витрати електроенергії на процес відновлення водного хлоридного травильного розчину. В той же час окиснення хлоридного травильного розчину не тільки в анодній, але і в двох суміжних камерах дозволяє окиснювати іони одновалентної міді в двовалентні всього об'єму електроліту і тим самим

інтенсифікувати перенесення іонів міді в катодну камеру внаслідок високої рухливості двовалентної міді в порівнянні з одновалентною, що також сприяє концентруванню міді в катодній камері і зниження їх концентрації в анодній камері.

Промислові дослідження в чотирикамерному діафрагменному електролізері показали, що витрати електроенергії на 1 л відновленого розчину склали 3,2 кВт. Отже, рекомендований спосіб дозволяє за рахунок підвищення виходу за струмом металічної міді на катоді в середньому на 16% зменшити енерговитрати на окиснення 1 л хлоридного розчину в 2,5 рази.

Спосіб дозволяє вести процес відновлення при помірних режимах електролізу (щільність струму на електродах, об'ємна щільність струму, сила струму), що значно зменшує розігрів електродів, електроліту і дозволяє відмовитись від системи охолодження та збільшити час використання розчину в 3 рази.

Наступним способом для інтенсифікації процесу відновлення водного міднохлоридного травильного розчину запропоновано проводити відновлення водного міднохлоридного травильного розчину шляхом осадження металічної міді в замкнутій катодній камері при досягненні редокс - потенціалу аноліту +1,100...+1,200 В, а хлор – газ, який виділяється в анодній камері, направляти в розчин перед подачею його в анодну камеру. Результат досягається за рахунок того, що виконання катодної камери замкнутою дозволяє концентрувати в католіті іони міді і тим самим інтенсифікувати процес осадження металу на катоді. Підвищенням редокс – потенціалу в анодній камері до +1,100...+1,200 В замість +0,40...+0,55 В досягається повне окиснення одновалентної міді до двохвалентної. Введення хлору в вихідний розчин прискорює міграцію іонів міді з анодної камери до катодної за рахунок більш високої рухливості міді (II).

Виконання катодної камери замкнутою дозволяє концентрувати в католіті іони міді і тим самим інтенсифікувати процес осадження металу на катоді. Підвищенням редокс – потенціалу в анодній камері до +1,100...+1,200 В замість +0,40...+0,55 В досягається повне окиснення одновалентної міді до двовалентної (рис.3.7).

Проведені дослідження та роботи для зменшення споживання води та

ефект від нововведень викладені за допомогою таблиці порівняння:

Таблиця 6.7 – Сучасні модернізовані лінії та значення витрат води

Назва лінії	Позначення	Витрата води до і після реконструкції, м ³ /год
Комплекс модулів для лужного травлення плат	КМ-1	4,8/0,8
Комплекс для хімпідготовки поверхні перед нанесенням фоторезисту	КМ-2	6,0/0,7
Комплекс модулів для хімічної підготовки поверхні підложок перед пресуванням	КМ-3	6,0/0,7
Комплекс модулів для проявлення фоторезисту	КМ-4	6,0/1,1
Комплекс модулів для зняття фоторезисту	КМ-5	6,0/0,7
Комплекс модулів для хіміко-механічної підготовки поверхні заготовок	КМ-6	7,2/1,0
Комплекс модулів для кислого травлення	КМ-8	6,0/0,3

Впровадження запропонованих рішень дозволить різко зменшити кількість накопичуваних солей від ліній травлення ДП. Тобто при використанні стандартної лінії травлення ДП продуктивністю в 12 м²/год накопичення солей за 8 год роботи складає ~100 кг, які зберігаються на території підприємств, не знаходячи шляхів утилізації та під дією атмосферних осадів розмиваються, забруднюють ґрунти та водне середовище. При запропонованих рішеннях накопичення відходів в вигляді солей (шламів) практично відсутнє, що дозволяє стабілізувати та поліпшити стан довкілля на діючих підприємствах України.

Контролювання параметрів процесу для захисту від шкідливих речовин та зменшення скидів травильних розчинів. Для визначення товщини металевого покриття у цехах по виробництву друкованих плат і в гальванічних виробництвах практично єдиним методом є краплинний, рекомендований ГОСТ 9.302-88 “Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля”.

Мінімальна товщина покриття, що може бути виміряна краплинним методом складає 0,265 мкм. Це значно обмежує його можливості при вимірі товщини олов'яних покриттів, нанесених хімічно, тому що їх товщини рідко перевищують 1,0-1,5 мкм. Відносна погрішність методу при цьому складає до $\pm 30\%$. Крім того, краплинний метод виміру товщини металевих покриттів не може бути використаний для автоматичного контролю в системах автоматизованого виробництва та управління технологічним процесом де необхідні швидкі та надійні методи визначення характеристик.

Для контролю вмісту двовалентної міді в технологічному водному розчині перевірені можливості трьох методів контролю вмісту двовалентної міді в технологічному водному травильному розчині. На підставі виконаних досліджень встановлено оптимальні умови фотометричного контролю, створено макет фотометричної установки для роботи в промислових умовах; з'ясовано можливості використання потенціометричного методу контролю.

Визначено, що з досліджених потенціометричних датчиків (мідь, олово, платина, мідь-селективний електрод), тільки мідний і мідь-селективний електроди дають стабільні й однозначні покази, тому і повинні використовуватись. Недоліком мідного електроду є його розчинення в електроліті, тому у випадку його застосування необхідно вирішити проблему його поповнення.

Вдосконалення контролю ШР запропонованими методами дозволить вдосконалити виробничі процеси, підвищити швидкість проведення вимірів, створити автоматичні прилади для використання безпечних технологій переробки використаних травильних розчинів та накопичених солей на територіях підприємств, зайнятих виробництвом плат.

6.2 Удосконалення технології переробки шкідливих речовин з концентрованих розчинів для підвищення екологічної безпеки

Технологія й устаткування для травлення друкованих плат, що реалізуються в безперервному електрохімічному відновленні водного розчину, дозволяють стабілізувати високі швидкості процесу й повністю виключити скидання відпрацьованих водних розчинів. Регенерація-відновлення водного розчину може супроводжуватись мідненням друкованих плат і це створює додаткові можливості для повторного використання міді.

Якнайкращі результати по швидкостях утворення і якості осаду спостерігались в режимі, приведеному в табл.6.8.

Таблиця 6.8– Рекомендовані параметри високої якості

Швидкість протоку електроліту	0,4 м/с	Тривалість циклу осадження	0,7 с
Катодна густина струму у імпульсі	50 А/дм ²	Відношення	2,5:1
Анодна густина струму у імпульсі	1,9-2 А/дм ²	Середня швидкість утворення осаду	5,2 мкм/хв
Температура електроліту	+40°С	Вихід по струму міді	48%

Першорядне значення при виготовленні прецизійних ДП набуває такий технічний показник, як коефіцієнт розростання. Його зменшення, значно підвищує густину монтажу.

Дослідженнями визначено, що відрив осадженого металу здійснюється з тим меншими зусиллями, чим нижча шорсткість поверхні електрода (рис. 4.14).

У процесі постійної роботи регенераторів реакційна поверхня електродів збільшувалась, що знижувало дійсну щільність струму і викликало зрощування металу електрода з міддю, що осаджується. Це призводило до погіршення відриву міді від електрода, обумовлюючи необхідність повторної механічної обробки електродів.

Іншою, не менш важливою, обставиною є той факт, що через шорсткість вихідної поверхні відповідно постійно знижувалась щільність катодного осаду. Як наслідок, на поверхні електрода з'являлись зерна мідного порошку, які збільшували катодну поверхню та знижували щільність струму. Зовнішня поверхня чиста, добре відмита від залишків електроліту та шлаків, не має нальоту сульфатів міді. Не виявлено дендритних наростів грибовидної форми, а також великих наростів пористої міді.

На рис. 4.15 подано мікроструктуру осадженої міді (поздовжній переріз), а на рис. 4.16 показано мікроструктуру поверхні пластини (мікрошліф вирізано поперек пластини), яка дозволяє виявити пори, переважна більшість яких має краплеподібну форму. Окремі з них мають вигляд наскрізних каналів. Пори рівномірно розміщені на поверхні зразка, їх діаметр не перевищує 10-20 мкм. Дослідження мікрошліфа, вирізаного в поперечному напрямку мідної пластини, дозволило виявити наявність щільних шарів, які відрізняються своєю будовою.

Відповідно на рис. 6.8 представлено вигляд установки відновлення водних розчинів (вид на катодні пластини) та на рис. 6.9 – вигляд установки відновлення водних розчинів (мідніння) (вид на насосний блок).



Рис. 6.8 – Вигляд установки відновлення водних розчинів (вид на катодні пластини)



Рис. 6.9 – Вигляд установки відновлення водних розчинів (мідніння) (вид на насосний блок)

Якість міді, виділеної при промислових дослідженнях, дозволила зробити висновок про використання виділеної міді в якості металу, який доцільно направляти на повторне використання для покриття заготовок, а також на переплавку.

Подальші дослідження показали, що стравлену мідь без її виділення в спеціальній установці доцільно використати для металізації плат. Це дасть змогу зменшити витрати електроенергії та перейти від переплавки до безпосереднього використання міді в технологічному процесі, що в свою чергу зменшить навантаження на НПС.

Тому в роботі розглянуто чинники впливу на процес:

- 1) вплив інтенсивності перемішування;
- 2) вплив анодної поляризації;
- 3) вплив середньої густини струму на рівномірність і характер розподілу струму по поверхні ДП різної складності друкованого монтажу.

Металізацію плат проводили для сірчаноокислих електролітів, борфтороводородного електроліту. Дослідження дали можливість вибрати необхідні режими з нижче представлених. Результати дослідів розподілу струму по катоду модельної комірки для сірчаноокислого та борфтороводневого електролітів показали, що в сірчаноокислому електроді рівномірність розподілу покриття погіршується при збільшенні середньої щільності струму від $0,5 \text{ A/дм}^2$ до 2 A/дм^2 . Але найкращі умови при середній щільності струму меншій 1 A/дм^2 . Аналогічно для борфтористоводневого електроліту хорошої якості мідного покриття можна очікувати при середній щільності струму меншій $1,5 \text{ A/дм}^2$. Як висновок зафіксовано, що процес нанесення гальванопокрить на поверхню необхідно організувати так, щоб максимальна та мінімальна щільність на окремих ділянках плат не перевищувала та не опускалась нижче допустимих значень. Дослідженням також були піддані електроліти, які частіше використовують в закордонній практиці. Серед них пірофосфатні електроліти, які нетоксичні, прості в приготуванні і стійкі в роботі та етилендіамінові електроліти міднення.

Крім простоти їх приготування і контролю хорошої розсіюючої здатності і стійкості в роботі, ці етилендіамінові електроліти дають можливість одержувати катодні осідання міді, які відрізняються рядом істотних переваг перед звичними мідними покриттями, нанесеними з інших електролітів.

Проведені практичні випробування на діючих підприємствах дали можливість використати виділений метал, забезпечити переробку-утилізацію відпрацьованого розчину, покращити техногенно-екологічну обстановку.

6.3. Знешкодження промивних вод від друкованих плат та гальваніки

Частина роботи присвячена дослідженням, пов'язаним з відновленням промивних вод ліній покриття кадмієм. Співставляючи дані за питомою електропровідністю розчину УВМ припускаємо, що найбільш ефективними матеріалами для вилучення кадмію з промивних ціаністих розчинів будуть НТМ-100 і ВВП-66-95. Дослідження з вивчення швидкості циркуляції розчину на видалення важких металів проводили в діапазоні від 0,105 мл/с.см² до 6,5 мл/с.м², що відповідає зміні кратності обороту розчину між наступними промивками від 0,21 до 13. З отриманих даних видно, що з ростом швидкості циркуляції розчину концентрація важких металів в промивній ванні перед входом в неї електроліту значно зменшується. Вихід важких металів по струму, не залежить від швидкості циркуляції розчину і становить відповідно 23,8% і 100%. З ростом швидкості циркуляції розчину розподіл металу за товщиною електрода поліпшується, що підтверджують розрахункові дані про поліпшення розподілу металу за товщиною тонкого електрода із зростанням швидкості потоку розчину через електрод.

В процесі відновлення водних розчинів чи видалення металів важливе значення представляє вибір електродів, які повинні забезпечити процес та мати зручності в роботі з ними. Залежність витрати електродів з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ від щільності струму представлена в табл.6.10.

Проведені дослідження дали можливість зробити певні узагальнення.

1. Аноди з нержавіючих сталейних пластин і сіток інтенсивно розчиняються в промивних ціаністих розчинах електроліту кадміювання. Витрата електродів з сіток більша, ніж електродів з пластин.

2. Для використання як анодів при роботі з промивними розчинами ціаністого електроліту важких металів слід рекомендувати пластинчасті електроди.

3. Габаритна щільність струму становить не більше 500 А/м². Використання пластинчастих анодів замість плоских дозволить збільшити час експлуатації електродів на порядок.

Можливе використання свинцевих електродів як анодів (у чохлах) в промивному сірчанокиислому розчині електроліту кадміювання.

Таблиця 6.10 Залежність витрати електродів з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ від щільності струму

Щільність струму, А/м ²	Промивний розчин після кадмування в ціаністому електроліті					
	Пластина, витрата		Решітка густого плетіння		Решітка рідкого плетіння	
	кг/м ² доба	50%, доба	Витрата, кг/м ² доба	50%, доба	Витрата, кг/м ² доба	50%, доба
100	0,1344	-	0,1584	-	0,1704	-
250	0,1235	46,3	0,1815	15,7	0,3285	2,3
500	1,013	5,5	1,536	1,7	2,212	0,3
750	1,344	4,3	1,584	1,8	1,704	0,4
1000	1,8	3,2	5,136	0,6	3,456	0,2
1500	2,226	2,6	1,713	1,7	3,796	0,2

Дослідження показали можливість використання свинцевих електродів в якості анодів в розчині 10% натрію сірчанокиислого і 5% сірчаної кислоти при веденні основного технологічного процесу з розділенням катодного і анодного просторів та в якості анодів в промивному сірчанокиислому розчині електроліту кадміювання.

Для запобігання осипання свинцю в розчин аноди слід поміщати в чохлах.

Модулі утилізації гальваностоків та промивних вод [193]. Модулі електрохімічної утилізації, розроблені на основі досліджень, призначені для глибокого видалення іонів важких металів (мідь, нікель, кадмій, й ін.) з промивних вод і водних розчинів електролітів. Для видалення міді та кадмію з промивних вод можна використати регенератор, який має в своїй основі установку з використанням псевдозрідженого шару струмонепроводящих частин.

Проведені промислові дослідження дозволили отримати наступні характеристики (подано в табл. 6.11).

Таблиця 6.11 Рекомендовані технологічні режими для видалення кадмію

Концентрація по металу, г/л	Катодна щільність струму, А/дм ²	Виграчена потужність, кВт·год	Виділено металу, кг	Питома потужність, кВт·год/кг
3 ÷ 1	0,6 ÷ 0,7	6,5	0,200	32,5
1,0 ÷ 0,5	0,1 ÷ 0,2	4,18	0,050	83,6
0,5 ÷ 0,1	0,1 ÷ 0,2	3,31	0,040	82,75
0,1 ÷ 0,01	0,1 ÷ 0,2	2,28	0,009	253,3
0,01 ÷ 0,001	0,05 ÷ 0,09	2,26	0,0009	2511,1
разом		18,53	0,2999	

Примітка. * Катодна поверхня установки складала 170дм²

Дослідження дозволили розробити промислову установку (рис.6.10) з використанням псевдозрідженого шару для утилізації кадмію з промивних вод гальванічних виробництв. Для утилізації кадмію застосовується анод, пластина котрого виготовлена з свинцю марки ДПРНХ, катод-пластина титанова. Окремі рекомендовані характеристики установки представлені в табл. 6.13.

Таблиця 6.13. Рекомендовані технічні характеристики установки

Технічні характеристики	показники
Продуктивність по переробці промивної води	55,0 м ³ /доб
Продуктивність по металу	0,2 кг/год
Число катодів	4
Габаритні розміри 2000x1350x1700	мм

Електролізер для відновлення промивних вод операцій кадміювання має можливість відновлювати промивні води з концентрацією 2-3 г/л. Дві третини вільного об'єму електролізера заповнено скляними кульками, які при подачі утилізованого розчину знизу нагору починають хаотично рухатися між електродами, створюючи ефект псевдокипіння. Це дозволяє підняти продуктивність електролізера-відновника й проводити глибоке видалення металів.



Рис. 6.10 – Установа регенерації кольорових металів з промивних вод

Капронові сітки, встановлені на перегородках перед зливними шахтами у верхній частині електролізера-відновника, перешкоджають їхньому віднесенню. У міру зниження концентрації металу, що видаляється, сила струму електролізу у розчині зменшується пропорційно їй, що, у сполученні з ефектом псевдо кипіння, дозволяє

одержувати щільні катодні осади.

Знешкодження хромовмісних розчинів. Знешкодження хромовмісних розчинів рекомендовано виконувати за схемами реагентної хімічної обробки та електрохімічної обробки в трьохкамерному електролізері [193].

Підприємства, що займаються виготовленням ДП, або мають гальванічні цехи, можуть використовувати запропоновану схему електролізера для відновлення розчинів хроматування (рис. 4.1).

У процесі відновлення в електролізері проходить зміна вмісту іонів цинку, хрому (III) і водню. Зменшення концентрації цинку і хрому (III) відбувається пропорційно їх еквівалентам (тобто з однаковим виходом по струму) і сповільнюється з часом електролізу в міру зниження змісту Zn^{2+} та

Cr^{3+} в розчині, що відновлюється. Це явище пояснюється збільшенням кислотності розчину поряд з падінням концентрації іонів цинку і хрому.

Нагромадження іонів водню відбувається в результаті протікання анодної реакції (I) виділення кисню. Через мембрану в катодний простір видаляється менша кількість іонів водню, ніж утворилося в анодній камері, тому що разом з ними виділяються й іони цинку і хрому (III). Кількість накопичених в водному розчині іонів еквівалентно кількості вилучених у катодну камеру іонів Zn^{2+} та Cr^{3+} . Проведений комплекс досліджень із знешкодження концентрованих хромовмісних розчинів дозволив визначити основні параметри установки.

6.4. Застосування фільтрування для очищення промивних, стічних вод

Фільтрування. Очищення стічних вод у процесі травлення-регенерації дозволило отримати практично постійним процес без зупинки виробництва. Важливими дослідженнями виявились дослідження процесів фільтрування та розробка окремих питань математичних моделей: процесів масопереносу у випадку ступінчастого закону спадання швидкості фільтрування [193, 197-203].

Для режимів близьких до хвильового запропоновано спрощений метод розрахунку фільтрів при неперервно спадній швидкості фільтрування. Отримане рівняння для визначення часу захисної дії фільтра t_3 при спадній швидкості фільтрування має наочний фізичний зміст, що зводиться до наступного. Час захисної дії фільтра t_3 дорівнює частці від ділення місткості фільтра $\rho_0(t_3)L$ в момент часу t_3 на масу осадка $C_0 v_{cp}$, яка вноситься потоком у завантаження за одиницю часу із середньою швидкістю

$$v_{cp} = \frac{1}{t_3} \int_0^{t_3} \left[1 - \frac{dt_0(t)}{dt} \right] v(t) dt. \quad (6.6)$$

Проведено аналіз закономірностей масоперенесення в одношарових фільтрах при змінній вхідній концентрації домішок і заданому початковому

розподілі осаду, а також в n-шарових фільтрах при постійній вхідній концентрації.

Зроблено відповідні висновки при роботі двошарових фільтрів. Якщо концентрація завислих домішкових частинок у вихідній рідині постійна, а завантаження в початковий момент часу вільне від осаду, то масоперенос у двошарових фільтрах, що функціонують за законами прийнятими у лінійній моделі:

$$C(x_1, t) = \frac{C_0 \exp(a_1 t)}{\exp\left(\frac{\beta x_1}{v}\right) + \exp(a_1 t) - 1}, \quad (6.8)$$

$$\rho(x_1, t) = \frac{\rho_{*1} [\exp(a_1 t) - 1]}{\exp\left(\frac{\beta x_1}{v}\right) + \exp(a_1 t) - 1}. \quad (6.9)$$

Критерій оптимальності процесу фільтрування за допомогою двошарових фільтрів у хвильовому режимі – це або стала, або монотонно спадна, або монотонно зростаюча функція від товщини першого шару L_1 , в залежності від відносної вартості одиниці об'єму завантаження першого і другого шарів m .

Проведені промислові випробування показали достатню ефективність процесу фільтрування в виробничих умовах. Так, розчини та промивні води повторного використання ефективно працювали по 1-1,5 року без заміни та зниження якості плат без впливу на НПС.

6.5. Оцінювання екологічної безпеки територій підприємств після використання запропонованих рішень

Найбільшою небезпекою для НПС володіють рухливі форми хімічних сполук, які визначають ступінь токсичності й шкідливості шламів-відходів виробництва плат та гальваніки. Речовини, що входять до складу відходів, впливають на цитогенетичні характеристики ґрунтів, води та екосистеми [84, 145]. Повна оцінка інтенсивності забруднення ґрунтів передбачає аналіз спільної дії факторів впливу при накопиченні та обліку міграційної здатності

ЗР. Основні напрямки впливу реагентів на ґрунт: фітотоксична дія аніонів, пряма фітотоксична дія водонерозчинних реагентів, зміни в складі поглинального комплексу ґрунту й руйнування структури ґрунту.

У місцях розміщення відходів існує сформована структура техногенних літохімічних ареалів, що проявляється в різному вмісті важких металів: цинку, нікелю, заліза й міді, залежно від особливостей технологічних процесів. На відстані до 0,3 км від місць розміщення шламів можливе перевищення фонові концентрації цинку, нікелю і міді у ґрунті, що призводить до забруднення ґрунтів, вод, погіршення якості життя населення. Найбільшим недоліком процесу нейтралізації є утворення шламів та практика складування їх у шламонакопичувачі. Істотний вплив на здоров'я людей має компонентний склад шламу [84].

При оцінці небезпеки для НПС шламу-відходів виробництва плат та гальваніки враховують міграційну здатність хімічних речовин у поверхневій й підземній воді, нагромадження в ґрунті й рослинах, що виражають через розчинність хімічних сполук у воді. Токсичність відходів характеризують гранично допустимою концентрацією (ГДК) речовин у ґрунті і їхньому вмісті в загальній масі шламу. Індекс небезпеки окремої хімічної речовини визначають за формулою [238]:

$$K_i = \frac{ГДК_i}{(S + C_e)_i}, \quad (6.13)$$

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_e - вміст хімічної речовини в загальній масі відходів, мг/кг;

i - порядковий номер даної речовини

За результатами проведеного на спектрометрі ElvaX Light SDD рентгенофлуоресцентного аналізу амонійноацетатної витяжки досліджуваного шламу з рН 4,5 серед рухливих форм важких металів були виявлені хром, залізо, нікель, мідь і цинк. Для визначення кількісного вмісту даних сполук у

шламі виробництва плат та гальваніки використовували атомно-абсорбційний спектрофотометр С115-М1.

Коефіцієнти розчинності у воді небезпечних хімічних речовин, які утримуються у відходах, знаходили за довідковими даними, а значення гранично допустимих концентрацій їх у ґрунті - відповідно до нормативного документа (ГН 2.1.7. 2041 - 06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы).

Сумарний індекс безпеки визначали за формулою:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i , \quad (6.14)$$

де, n - кількість небезпечних хімічних речовин, які втримуються в шламі виробництва плат та гальваніки.

Вихідні дані для розрахунку сумарного індексу безпеки шламу виробництва плат та гальваніки одного з підприємств м. Хмельницького представлені в таблицях 6.14 та 6.15.

Після впровадження пропозицій запропонованих в роботі різко падає кількість сполук міді, що виділялась у вигляді шламів. Проведений розрахунок показав зростання сумарного індексу безпеки, про що свідчить приведений нижче приклад. Кількість виділених шламів, що буде створюватись на очисних спорудах сягне мінімальних значень, величину яких можна обрахувати з таких положень:

- розчин буде працювати без змін 2-3 місяці і при заміні буде злито біля 300 л відпрацьованого розчину;
- розчин утримує 25-30 кг міді, що менш 0,5 кг/добу, а в масі шламів складе 1 кг, що при загальній кількості шламів може не прийматись в розрахунок.

Таблиця 6.14 Результати розрахунку сумарного індексу безпеки шламу

Група речовин	ПДК _i , мг/кг	(S + C _в) _i , мг/кг	K _i	K
Сполуки міді	3	73,98	0,0405	0,7575
		21,15	0,141	

Проблема підвищення екологічної безпеки територій, які піддаються техногенному навантаженню в процесі виробництва плат та гальваніки,

вимагає комплексного підходу для її рішення, що полягає як у превентивному, так і в комплексі запобіжних ліквідаційних мір.

Таблиця 6.15 Результати розрахунку сумарного індексу небезпеки шламу виробництва плат та гальваніки після впровадження міроприємств

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

До першої групи методів варто віднести технологічні й управлінські заходи. Їх завдання полягає в попередженні й зниженні забруднення НПС шляхом застосування екологічно безпечних реагентів, готування розчинів, які дозволяють зменшити токсичність відходів. Тобто підприємствам слід розробляти комплекси заходів щодо обігу з відходами, серед яких можуть бути найбільш екологічно безпечними і економічно ефективними використання шламів з одержанням будівельних матеріалів, добрив для сільськогосподарських угідь під суворим контролем відповідних екологічних служб підприємств та державних органів.

У випадку неконтрольованого скиду відпрацьованих травильних розчинів виробництва плат та гальваніки у НПС можна виділити наступні показники небезпеки, які характеризують процес:

1. Хімічне забруднення середовища (повітря, водойми, ґрунт).
2. Підвищена захворюваність населення, особливо молодого покоління, пов'язана із забрудненням НПС, можливість летальних випадків.
3. Руйнування житла населення, а також виробничих споруд, майна та будинків.

Підводячи підсумок визначеному, слід рекомендувати на етапі визначення показників екологічної небезпеки технологічних процесів, обладнання, використовуваних матеріалів, реагентів додержуватися наступного порядку (алгоритму):

- визначення показників небезпеки (потенційно небезпечні матеріали, реагенти, відходи, стічні води);
- визначення можливих видів ризику;

- визначення хімічного складу шламів, матеріалів, реагентів та негативного впливу цих речовин на довкілля, здоров'я людини;
- визначення екологічного ризику, що може бути викликаний технологічними процесами.

Технологічні рішення, запропоновані в роботі, дозволять не допускати зберігання на території підприємств небезпечних шламів, що в свою чергу призведе до покращення екологічної ситуації.

6.6. Економічне оцінювання прийнятих рішень із впровадження екологічно безпечного обладнання

Враховуючи факт створення обладнання, яке являється екологічно безпечним та енергозберігаючим, існує змога оцінити економічні показники створеного на основі даного дослідження обладнання. При цьому необхідно 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 виходимо з критерію зменшення шкоди НПС.

При проведенні розрахунків користуємося тим фактом, що існуюча лінія дозволяє під'єднання установки відновлення (регенерації) стічних вод без внесення конструктивних змін в лінію травлення друкованих плат та не вимагає змін в технологічному процесі виготовлення плат. Необхідні данні для розрахунків представлені нижче:

- ціна на воду та водовідведення в Києві станом на 2019р 21,756 грн/м³;
- ціна на електроенергію в Києві станом на 2019 р 2,47 грн/кВт·год;
- 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 проводимо на річну програму виробництва заготовок.

При цьому в розрахунок включимо такі параметри:

Річний фонд робочого часу складе 247 днів, що при однозмінній роботі дасть $247 \cdot 8 = 1976$ год. За цей час буде виготовлено заготовок $1976 \text{ год} \cdot 12 \text{ м}^2/\text{год} = 23712 \text{ м}^2$ заготовок. Кількість виділеного металу (міді) складе $23712 \text{ м}^2 \cdot 0,5 = 11856 \text{ кг}$.

Результати розрахунків економічної ефективності зведено в табл. 6.16.

Таблиця 6.16 Результати розрахунків економічної ефективності

Найменування статті витрат		Базовий варіант	Новий варіант
1	2	3	4
Вартість лінії травлення	грн	1200000	1200000
Вартість установки відновлення	грн	-	450000
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	$21,756 \cdot 4,8 \cdot 1976 = 206351$	$21,756 \cdot 0,8 \cdot 1976 = 34391$
Кількість утворених шламів	тонн	$2,1 \cdot 12 = 25,2$	$0,25 \cdot 12 = 3$
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: $Z_{тб} = 1200000 + 206351 + 63000 + 2100000 = 3569351$ грн.

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

Економічний ефект складе $E = Z_{тб} - Z_{тн} = 3569351 - 722192 = 2847159$ грн

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 2500000 грн економічного ефекту, покращить стан НПС та доведе можливість реалізації екологічно безпечного процесу утилізації міді з стічних вод гальванічного виробництва.

6.7. Висновки до розділу 6

1. Запропоновано рішення з технологічних процесів та схемно-конструктивних рішень апаратури для підвищення екологічної безпеки.
2. Оцінено ефективність запропонованої технології утилізації міді з стічних вод та показано її перспективність для покращення екологічної безпеки в районах виготовлення плат та розташування гальванічних цехів.
3. Отримали розвиток уявлення щодо неможливості створення «універсальної установки відновлення стічних вод».
4. Встановлено, що економічний ефект від впровадження екологічної технології утилізації досягає більше 2000000 грн/рік.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну проблему розвитку теоретичних основ нового екологічно безпечного устаткування для гальванічних технологічних процесів, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів і дотримання норм безпечних впливів на довкілля природоохоронними системами постійного очищення, повторного використання металовмісних стічних вод гальванічного виробництва та друкованих плат.

1. Виконано аналіз існуючих проблем гальванічного виробництва, систем управління, накопичення відходів на територіях підприємств. Відзначено, що стан управління екологічною безпекою територій, поведженням з промисловими відходами вимагає вдосконалення контролю і розроблення дієвих заходів для виправлення існуючого стану. Виявлено шляхи зменшення шкідливого екологічного впливу на довкілля та життєдіяльність людей.

2. Встановлено вплив забруднення ґрунтів на території складування відходів гальванічного виробництва та друкованих плат на основі аналітичного рішення Карслоу-Егера, і показано, що за один рік верхній шар ґрунту товщиною в 0,5 м перейде в категорію слабо засолених, а через 10 років сольовий профіль досягне глибини 1,5 м, що призведе до знищення живих ґрунтових організмів упродовж довгих років і після ліквідації складів зберігання шламів.

3. Розроблено теоретичні засади створення екологічно безпечної технології отримання міді зі стічних вод оптимізацією параметрів технологічного процесу підтриманням комплексу характеристик, зокрема, водневого показника рН, окисно-відновного потенціалу E_h та нових конструкцій титанових електродів з полірованою поверхнею для стабільності технологічного процесу. Це забезпечує отримання до 1000 кг мідної сировини на одній установці для переплавки та використання як провідникового матеріалу та покращення сумарного індексу небезпеки шламу виробництва плат та гальваніки більше ніж в 5 разів (з 0,012 до 0,061) без скидів стічних вод у навколишнє

середовище, що при місячній однозмінній роботі на склад попаде 2000-2100 кг шламів, а після впровадження менше 1 кг шламів в день.

4. Оптимізовано методами факторного експерименту склад компонентів травильного розчину, який за своїми характеристиками дає змогу забезпечити збалансовані показники швидкості процесу та одночасного відновлення відпрацьованого розчину без скидів у довкілля.

5. Встановлено, що використання нової запропонованої технології обробки стічних вод призводить до зростання сумарного індексу небезпеки шламу з вмістом міді від травлення друкованих плат, відповідно, з 0,7575 до 100, а зменшення складування шламів на території підприємства досягає 2000-2100 кг на місяць для окремого підприємства, що створює умови до покращення екологічної обстановки в районі розміщення гальванічного виробництва.

6. Теоретично обґрунтовано можливість використання екологічно безпечної технології виділеної зі стічних вод міді для металізації підложок друкованих плат, що дало можливість запропонувати конкретні технічні рішення для управління екологічною безпекою, стабілізувати та поліпшити стан довкілля.

7. Удосконалено теоретичні підходи до використання установок з використанням псевдозрідженого шару струмонепровідних частин та запропоновано конструкцію установки для очищення промивних стічних вод з малими концентраціями шкідливих речовин при остаточній концентрації металу в промивній воді в межах 0,002-0,005 г/л, використання яких запобігає формуванню високотоксичних речовин і сприяє забезпеченню екологічної безпеки.

8. Теоретично обґрунтовано можливість використання електрохімічних методів для визначення товщини покриттів оловом на мідній основі, що дає змогу автоматизувати процес виготовлення плат і забезпечує його інтегрування у загальну систему забезпечення екологічної безпеки.

9. Розроблено математичні моделі металізації плат з відпрацьованих розчинів з використанням методу інтегральних рівнянь для процесу електроосадження

міді з розчинів сірчанокислового, борофтористоводневого, пірофосфатного і етилендіамінового електролітів, що забезпечують усунення скидів стічних вод у навколишнє середовище.

10. Удосконалено теоретично та підтверджено експериментально можливість використання електродів з нержавіючої сталі І2ХІ8НТ під час видалення важких металів, що дає можливість запропонувати конкретні технічні рішення для управління екологічною безпекою.

11. Розроблено математичну модель процесу фільтрування стічних вод з постійною і змінною концентрацією домішок через пористі середовища із спадною швидкістю, що дає змогу забезпечити додержання встановлених нормативів у воді та мінімізувати негативний вплив рідких скидів у водні об'єкти.

12. Запропоновано методи використання осадів вод очисних каналізаційних споруд міст для збагачення родючості ґрунтів, що дозволяє вирішити окремі питання системи забезпечення екологічної безпеки довкілля.

Розроблено технологію використання виділених важких металів та зменшення складування за цей рахунок шламів на 2000 кг в місяць, яку апробовано та впроваджено на ПАТ “Новатор”, ПП “Рематоменерго”, “ПАТ Завод Темп”, що забезпечить суттєве підвищення екологічної безпеки об'єкта та дає до 1000 кг мідної сировини.

Дані дисертаційних досліджень захищено 3 патентами України, використано при розробленні конструкторської документації установок відновлення стічних вод та в навчальному процесі Хмельницького національного університету в нормативних дисциплінах “Основи екології та промекології”, “Охорона праці та утилізація відходів”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alekhya M., Divya N., Jyothirmai G., Dr. Rajashekhar K. Reddy Secured landfills for disposal of municipal solid waste. *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2013. Vol. 1, Issue 1. p. 368–373.
2. Alves LC, Seo ESM (2014) Characterization of the solid residue from the process for environmental economic valuation. *J Environ San Eng* 19:423–434. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522014019000000637> (in Portuguese).
3. Bakharev V., Sankov P., Trifonov I., Tkach N., Hilov V., Tretyakov O., Nesterenko S. Development of the method of evaluation the level of environmental safety of housing accommodation and its approbation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 4, Issue 10 (88). P. 61–69.
4. Bates B.C.; Kundzewicz Z.W.; Wu S.; Palutikof J.P. Climate Change and Water; Intergovernmental Panel on Climate Change: Geneva, Switzerland, 2008; p. 210.
5. Bezsonov Ye. Andreev V. Smyrnov V. Assesment of safety index for water ecological system. *Eastern European*. 2019. №6/10 (84). P. 24–34.
6. Biber E. The Problem of Environmental Monitoring. USA; Colorado: University Of Colorado Law Review. 2011. Vol. 83, Issue 1. 83 p.
7. Bloomberg M.; Paulson H.; Steyer T. Risky Business: The Economic Risks of Climate Change in the United States. Available online: <http://riskybusiness.org/> (accessed on 26 June 2014).
8. Bratskaya SY et al (2009) Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl) chitosans. *J Colloids Surf A* 339:140–144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.013>
9. Cui J, Zhang L Mater J.H. (2008) Metallurgical recovery of metals from electronic waste: review. 158:228–256 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002161?via%3Dihub>
10. Dickinson J. E., Hanson R. T., Predmore S. K. Hydroclimate-Hydrologic and climatic analysis toolkit: U.S. Geological Survey Techniques and Methods. , 2014. 49 p.

11. Falkenmark M., Tropp H. Ecosystem Approach and Governance Contrasting Interpretations Stock-holm Water Front. 2005. Vol. 2. P. 4–5.
12. Ishchenko V., Pohrebennyk V., Borowik B., Falat P., Shaikhanova A. Toxic substances in hazardous household waste, (2018) International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 18 (4.2), pp. 223-230.
13. Kalda G. Nester A., Sokolan K. Analisis of solutions polluting water from etching printed circuit boards. *Zeszyty naukowe politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i inzynieria srodowiska. Aktualne problemy budownictwa i inzynierii srodowiska*. Czesc 2– inzynieria srodowiska. Rzeszow. 2004. №211 z.37. C.159-163.
14. Khan I., Zhao M.. Water resource management and public preferences for water ecosystem services: A choice experiment approach for inland river basin management, *Science of The Total Environment*, 2007. Vol. 646. P. 821–831.
15. Liu Y, Lam MC, Fang HHP. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge. *Water Sci Technol*. 2001; 43: 59-66.
16. Magalhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P. Labrincha J.A., 2005. Kinetic study of immobilization of galvanic sludge in clay based matrix. *J. Hazard. Mater.* B121, 69-78.
17. Melillo J.M., Richmond T.C., Yohe G.W. Climate Change Impacts in the United States: The Third National Climate Assessment; U.S. Global Change Research Program: Washington, DC, USA, 2014; p. 841.
18. Mitryasova, O. Pohrebennyk, V., Kardasz, P.: Hydrochemical Aspects of Surface Water Quality Assessment, *Conference proceedings 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2018*, (Albena, Bulgaria. 2018, 5.2., 18, Ecology and Environmental Protection. Ecology, Economics, Education and Legislation, 513–520, 2018.
19. Mymrin V., Borgo S. C., Alekseev K., Avanci M. A., Rolim P. H., Argenda M. A., Klitzke W., Gonçalves A. J., Catai R. E.. Galvanic Cr-Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to

prevent environment pollution. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. Feb 24 2020, 12p.

20. Nester A.A. Drapak G.M., Kovtun I.I. The Coat Control in Automatic Manufacturing Printed Circuit Boards. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol.18, No. 3A, 2009. Olsztyn. p.281-284.

21. Nester A.A., Drapak G.M. Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol.17, No. 3A, (2008), Olsztyn. p.423-426.

22. Nikolay Makisha, Maria Yunchina. Methods and solutions for galvanic waste water treatment. *Moscow state University of civil engineering, Russia International science conference on smart city*. Saint-Petersburg, 2016 г.

23. Oliveira AD, Bocio A, Beltramini Trevilato TM, Magosso Takayanagui, AM, Domingo JL, Segura-Muñoz SI. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant. *Environ Sci Pollut Res* 2007; 14: 483-489.

24. Petryk A., Czop M., Pohrebennyk V. The assessment of the degree of pollution of fallow vegetation with heavy metals in rural administrative units of Psary and Płoki in Poland. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 18 (5.2), 2018, pp. 921-928.

25. Pohrebennyk V., Karpinski M., Dzhumelia E., Kłos-witkowska A., Falat P. Water bodies pollution of the mining and chemical enterprise // 18th *International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2018. Ecology and environmental protection : proceedings, 2–8 July, 2018, Albena, Bulgaria. – 2018. – P. 1035–1042. (SciVerse SCOPUS).*

26. Pohrebennyk V., Koszelnik P., Mitryasova O., Dzhumelia E., Zdeb M. Environmental monitoring of soils of post-industrial mining areas, *Journal of Ecological Engineering*, 2019, Vol. 20, iss. 9, pp. 53–61.

27. Pohrebennyk, V., Mitryasova, O., Dzhumelia, E., Kochanek, A., Evaluation of surface water quality in mining and chemical industry, 17th

International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2017, Albena, Bulgaria, Volume 17, Issue 51, 2017, Pages 425-432. (Scopus).

28. Ritesh V., Sihorwala T.A. Identification and leaching characteristics of sludge generated from metal pickling and electroplating industries by toxicity characteristics leaching procedure (TCLP). *Environ Monit Assess.* 2003, 84: 193-202.

29. Rossini A.G., Bernardes M. Author links open overlay panel Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. *Journal of Hazardous Materials Volume 131, Issues 1–3, 17 April 2006, p.210-216* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.035>

30. Rossini G., Moura-Bernades A., Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. *J. Hazard. Mater.* 2006. 131, 210-216.

31. Rubanov Yu., K. and Tokach Yu. E., The method of recycling of electroplating galvanic sludges. Patent of Russia № 2422543. 2011. Bul., pp: 18.

32. Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E., Nechaev A.F., Ognev M.N. The galvanic productions waste waters and sludges processing with the heavy metals ions extraction. *European Journal of Natural History.* 2009. № 6/ p. 79-80

33. Safaa M., Raghav A. Meguid M. Abd El, Hala A. Hegazi Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. *HBRC Journal.* 2013. Volume 9, Issue 2. P. 187–192.

34. Sharonova N.V., Kozulia T.V. Entropy as Substratum of identifying the Corporative Ecological system (CES) condition. *Вестник Херсонского национального технического университета.* 2008. № 2(31). С. 518–527.

35. Silva A.C., Mello-Castanho S., Guitian F., Montero I., Esteban-Cubillo A., Sobrados I., Sanz J., Moya J.S., Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda-Lime-Borosilicate Glass. *J. Am. Ceram.* 2008. Soc. 91, 1300-1305.

36. Tokach Y.E., Rubanov Y.K., Pivovarova N.A., Balyatinskaya L N. Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components Belgorod State Techological University named after V.G. Shukhov IDOSI Publications, 2013 DOI: 10.5829/idosi.mejsr.2013.18.11.70119

37. Tolkil Jonch-Clausen. Integrated Water Resources Management (IWRM) and Water Efficiency Plans de 2005 “Why, What and How?” TEC Background Paper. *Global Water Partnership*, Stockholm, 2004. № 10. p. 134-140.

38. United Nations Environment Programme. Status Report on the Application of Integrated Approaches to Water Resources Management; United Nations Environment Programme: Nairobi, Kenya, 2012; p. 119.

39. Vegliò F., Quaresima R., Fornari P., Ubaldini S.. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Manage.* 2003, 23(3): 245-252.

40. Wernick I.K., Irwin F.H., Material Flows Accounts—A Tool for Making Environmental Policy, WRI Report. – World Resource Institute: Washington, DC, USA, 2005. 246 p.

41. Wiesen, K., Saurat M., Lettenmeier M. Calculating the material input per service unit using the ecoinvent database. *International journal of performability engineering.* 2014. Vol. 10, №. 4. P. 357–366.

42. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Математические модели риска в экологической безопасности. *Сб. трудов конф. “Моделирование-2006”*. К.: ин-т пробл. моделир. в энергетике, 2006. С. 95-98.

43. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Функциональный анализ связей в системе “риск-опасность” и использование термодинамического подхода в теории безопасности. *Математичне моделювання.* 2005. № 2(14) С. 74–78.

44. Адаменко М.І. Інформаційне та технічне забезпечення екологічної безпеки критично небезпечних промислових об’єктів: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. док. техн. наук: 21.06.01. Харк. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна. 2011. 26 с.

45. Адаменко О.М., Адаменко Я.О. Екологічна безпека територій: монографія. Івано-Франківськ: Голіней, 2014. 361 с.

46. Акимов В.А. Риски в природе, техносфере, обществе и экономике. МЧС России. Москва: Деловой экспресс, 2004. С. 352.

47. Алексеева Т.М., Козловська Т.Ф., Безденежних Л.А. Стан ґрунтового покриву як індикатор екологічної небезпеки. *Науковий журнал «Екологічна безпека»*. Кременчук: КрНУ, 2011. Вип. 1 (10). С. 73–77.
48. Алферов Ж.И. Полупроводниковая электроника в России. Состояние и перспективы развития. *Электроника: НТБ*, 2003, № 4.
49. Андреев И.Н. Лекционный курс Введение в электрохимические технологии. Казань: КГТУ, 2006. 78 с.
50. Андреев И.Н., Межевич Ж.В., Зотеев К.А. Моделирование распределения тока при электрохимической обработке и нанесении покрытий с использованием подвесочной оснастки (учебное пособие). Казань: КГТУ, 2006. 122 с.
51. Апостолюк С.О., Джигірей В.С., Соколовський А. Промислова екологія: навч. посібник. 2вид: Методи очищення стічних вод. К. : Знання. 2012. 430 с.
52. Аронов И.З., Бурдасов Е.И. Оценка надежности по результатам сокращенных испытаний. – М. : Издательство стандартов. 1987. 184 с.
53. Архипова Л.М. Світовий досвід та сучасне наукове бачення проблеми сталого збалансованого водокористування. *Вісник Національного транспортного університету*. 2011. № 22. С.137–148. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vntu_2011_22_22
54. Барановський В.А., Омельчук С.Т., Бардов В.Г.. Екологічні проблеми природних вод України. К. : Центр екологічної освіти та інформації, 2000. 80 с.
55. Басиль Е.Е., Гогунский В.Д., Руденко С.В. Концепция управления техногенным риском. *Труды Одесского политехнического университета*. 2003. Вып. 1 (19). С. 218–221.
56. Батлук В. А. Основы екології. К.: Знання, 2017. 519 с.
57. Бахарев В. С. Недосконалість існуючої системи екологічного моніторингу атмосферного повітря на рівні урбосистеми: причини, наслідки, шляхи вдосконалення. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. Кременчук: КрНУ, 2016. Вип. 5 (100). С. 76-81.

58. Башкин В.Н. Экологические риски: расчет, управление, страхование. Учебное пособие. Москва: Высшая школа. 2007. С. 360.
59. Белов П.Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере. М.: Академия, 2003. 507 с.
60. Березуцький В.В., Адаменко М.І. Небезпечні виробничі ризики та надійність: навч. посіб. Харків: НТУ «ХПІ». 2016. 385 с.
61. Биченок М.М., Іванюта С.П., Яковлев Є.О. Ризики життєдіяльності у природно-техногенному середовищі: монографія. К. : РНБО. 2009. 160 с.
62. Биченок М.М., Трофімчук О.М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні. К.: УІНСіР, 2002. 179 с.
63. Білова М.І. Науково-теоретичні положення з формування системи оцінки рівня екологічної безпеки для системних утворень. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2016. № 19 (1191). С. 49–56.
64. Білявський Г.О., Фурдуй Р.С., Костіков І.Ю. Основи екології: підручник. К. : Либідь, 2004. 406 с.
65. Білявський Г.О., Бутченко Л.І., Навроцький В.М. Основи екології: теорія і практикум. .К. : Лібра, 2002. 352 с.
66. Бобровський А.Л. Питання оцінки впливу на навколишнє середовище: монографія. Рівне : Принт Хауз, 2014. 454 с.
67. Бойко Т.В., Бендюг В.І, Комариста Б.М. Оцінка ризику промислового підприємства на стадії проектування в рамках стратегії сталого розвитку. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. Т. 2. С. 13–17.
68. Бойчук Ю.Д., Шульга М.В., Цалін Д.С., Дем'яненко В. Основи екології та екологічного права: навч. посіб. / За ред. Ю. Бойчука, М. Шульги. Суми: Університетська книга, 2004. 351 с.
69. Бордюг Н. С. Освітньо-наукові та управлінські аспекти аналізу системи державного моніторингу довкілля. *ScienceRise*. Харків, 2016. №5(18). С.4–8.
70. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды. Томск: ТПУ, 2002. 96 с.

71. Бровдій В.М., Гаца О.О. Закони екології: навч. посібник. К. : НАУ, 2007. 380 с.
72. Брусницына Л. А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат : учебное пособие. Издательство Уральского университета. 2015. 200 с.
73. Будиловскис Ю., Ещенко Л., Семенов П. В. Технология глубокой очистки стоков и утилизация отходов. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании 2015 г. Москва МВЦ «КрокусЭкспо» С.23-24
74. Бурков В.Н. Экологическая безопасность. Москва: ИПУ РАН, 2003. С. 92.
75. Буряк П.Ю., Гупало О.Г. Європейська інтеграція і глобальні проблеми сучасності: навч. посібник. К.: Хай Тек Прес, 2007. 336 с
76. Ваганов І.І., Маєвська І.В., Попович М.М. Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища. Навч. посібник для студ. ВНЗ. Вінниця, Універсум. 2009. 131 с.
77. Вамболь В.В., Кобрин В.Н., Нечипорук Н.В. Обеспечение экологической безопасности при обращении с отходами. *Международ. науч.-исслед. журнал*. Екатеринбург, 2014. № 11-2 (30). С. 8–10.
78. Вапиров В.В., Ханина Е.Я., Волкова Т.Я. Основы электрохимии: Учебное пособие для студентов инженерно-технических специальностей университетов. Петрозаводск: ПетрГУ, 2000. 38 с.
79. Ватанабе Риочи. Замечательная идея от фирмы Samsung. Компоненты и технологии. *Технологии в электронной промышленности*, 2005, № 5.
80. Величко О.М., Зеркалов Д.В. Контроль забруднення довкілля: навчальний посібник. К. : Основа, 2002. 256 с.
81. Величко О.М., Зеркалов Д.В. Екологічне управління: навч. посіб. К. : Науковий світ, 2001. 193 с.
82. Верниченко Г.А. Вода: хімія і екологія: навч посібник. Северодонецьк: Цветков, 2018. 658 с.
83. Викиди забруднюючих речовин та діоксиду вуглецю в атмосферне повітря (1990-2018 рр.) [Електронний ресурс] / Офіційний Інтернет сайт Державної служби статистики України.–Режим доступу:

http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/ns.htm.

84. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство». Изд.2-е, перераб. и доп.; / Под ред. проф. В.Н.Кудрявцева. (Прил. к журналу *Гальванотехника и обработка поверхности*). М.: Глобус, 2002. 352 с.

85. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус, 2005. 240 с

86. Виноградов С.С. Организация бессточных процессов нанесения покрытий. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2005. Т.13, № 4, С.37-54.

87. Виноградов С.С. Экология гальванических производств. *Лекция на 5 сессии Международной школы повыш. квалиф. 11-16.10.1999 в НИФХИ им. Л.Я.Карпова*. [Электронный ресурс].–Режим доступа: http://www.galvanicrus.ru/lit/articles/galvanic_industries_ecology.php.

88. Войцицкий А.П., Скрипниченко С.В. Нормування антропогенного навантаження на природне середовище: Навч. посібник. Житомир: ЖТДУ, 2007. 201 с.

89. Волкова Т.П., Попова Ю.С., Волкова К.В. Аналіз та оцінка впливу промислових підприємств на забруднення ґрунтів Донецької області. *Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів*. Донецьк: ДонНТУ, 2005. т.2. С. 134–142.

90. Волошин М.Д., Иванченко А. В. Электрохимическая технология неорганических веществ : учебный пособие. Днепропетровск : ДДТУ, 2012. 325 с.

91. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. для студ. высш. учеб. завед. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.

92. Галецкий Ф. П. Характеристики современных технологий печатных плат. *Технологическое оборудование и материалы*. 2000. № 12. С. 16–20.

93. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 215 с.

94. Гамбург Ю.Д. Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 438 с.

95. Гандзюра В.П. Екологія. Системний підхід: навчальний посібник. К., ВПЦ “Київський університет”, 2003. 96 с.
96. Гартман Т.Н., Клушин Д.В.. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. Учебное пособие для вузов. М. : Академкнига, 2006. 416 с.
97. Гибкие автоматизированные гальванические линии: хрестоматия / сост.: А.Е. Новиков, А.Б. Даринцева. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ. УПИ, 2006. 221 с.
98. Гірничий Закон України від 6.10.1999 №1127-XIV. Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1999, № 50, ст.433.
99. Гіроль М. М., Семчук Г.М. Системи водопостачання, водовідведення та очистки води в Україні. *Зб. наук. пр. Національного університету водного господарства та природокористування*. К., 2010. С. 401 – 406.
100. Головки Г.П., Бригада Е.В. Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов. Том 4. *Сборник научных трудов XI (ежегодной) международной научно-технической конференции*. Бердянск. 9-13 июня, 2003. С. 898-902.
101. Гончаренко Г.Є. Совгірна Г.Є. Природні ресурси України, їх стан та перспективи раціонального використання: навч. посібник. К. : Науковий світ, 2000. 129 с.
102. Гончарук В.В. Маляренко В.В., Яременко В.А. Использование ультразвука при очистке воды. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, №3. С. 253–277.
103. Гончарук В.В Білявський Г.О., Ковальов М.А., Рубцов Г. Національна екологічна безпека та екологічна паспортизація водних об’єктів. *Вісник Національної академії наук України*. 2009. № 5. С. 22-29.
104. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств. *ХиТВ*. 1989 т. 11, № 5 С.407–421
105. Грицик В., Канарський Ю., Бедрій Я. Екологія довкілля. Охорона природи: навч. посібник. К.: Кондор, 2009. 292 с.

106. Гришин А.С. Новиков В.М. Экологична безпека: навч. посібник.,: М.: Гранд, 2000. 564 с.
107. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие. Вологда: ВоГТУ, 2003. 152 с.
108. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для Вузов. М.: Химия., 2001. 624 с.
109. Данилов-Данильян В. И., Лосев К. С. Экологический вызов и устойчивое развитие. М. : Традиция, 2014. 416 с.
110. Дичка І. А., Онаї М. В., Гадиняк Р. А. Чисельні методи розв'язання задач лінійної алгебри та нелінійних рівнянь. *Лабораторний практикум*. Київ : КПІ ім. І. Сікорського, 2018. 95с.
111. Дичко А.О. Науково-методичні основи підвищення рівня екологічної безпеки моніторингу та біотрансформації поллютантів стічних вод: автореф. дис. д-ра техн. наук: 21.06.01. К., 2017. 38 с.
112. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Монография. Днепропетровск.: Континент, 2008. 254 с
113. Дробноход М.І., Вольвак Ф.В., Дюканов В.Г. Стійкий еколого-безпечний розвиток України. К. : МАУП, 2002. 104 с.
114. Дрозд Г.Я., Брус Л.В. Утилизация осадков сточных вод в дорожном строительстве. *Вісті автомобільно-дорожнього інституту*. 2009. № 1(8). С. 186–193.
115. Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. Техничко-екологическіє записки по проблеме утилизации осадков городских и промышленных сточных вод. Донецк: ИЭП НАН Украины. 2001. 340 с.
116. Екологічна і природно-техногенна безпека України в регіональному вимірі: монографія; / за наук. ред. д-ра екон. наук, проф. Хвесика М.А.; НАН. України,. Київ: Ін-т економіки природокористування та сталого розвитку, 2014. 339 с.
117. Емельянов И.Г. Разнообразие и его роль в функциональной устойчивости и эволюции экосистем. К., 1999. 168 с.

118. Емельянова Л.В. Популяционный мониторинг как основа определения состояния водных экосистем. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2001. №2. С. 616–620.
119. Жигуць Ю.Ю., Лазар В.Ф. Інженерна екологія. К. : Кондор, 2012. 170 с.
120. Закон України «Про питну воду та питне водопостачання». Відомості Верховної Ради України (ВВР). 2002. № 16. ст.112.
121. Запольський А.К., Салюк А.І. Основи екології. Підручник. К.: Вища школа, 2010. 399 с
122. Запорожець О.І., Бойченко С.В., Матвеева О.Л., Шаманський С.Й., Дмитруха Т.І., Маджд С.М. Транспортна екологія: навч. посібник. К.: «Центр учбової літератури», 2017. 507 с.
123. Збірник методичних рекомендацій щодо впровадження еколого-орієнтованих технологій / за ред. А.Г. Шапара. Д. : Моноліт, 2015. 240 с.
124. Звягинцева А.В. Обобщение экспериментальных и статистических данных при воздействии химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух. *Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки.* № 1/2006. С. 362 – 368.
125. Зеркалов Д.В. Экологическая безопасность. Монография. К.: Основа, 2012. 506 с.
126. Зинатулина Н.М., Ханина Г.И., Коваленко О.А., Гудзь Н.В. Физико-химические методы обезвреживания сточных вод. *Хімічна промисловість України.* 2000. № 1. С. 93 – 98.
127. Иванов Б.С., Старовойтов В.В. Заводская практика по охране окружающей среды. Москва: МГИУ, 2007. 125 с.
128. Иванов К.С., Графкина М.В., Сурикова Т.Б., Сотникова Е.В. Адсорбционная очистка воды. – М.: МГТУ «МАМИ», 2011. 11с.
129. Истомина Н.В., Сосновская Н.Г., Ковалюк Е.Н. Оборудование электрохимических производств. Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Ангарск: АГТА, 2010. 100 с.

130. Ісаєнко В.М., Маджд С.М. Теоретична концепція формування еколого-небезпечних ризиків у процесі розвитку техноприродних водних екосистем. *Вісник Кременчуцького національного університету*. 2019. №1 (114). С. 121–127.
131. Калиновский Е.А., Саранин О.Л. Безотходная технология очистки сточных вод. Очистка гальванических стоков. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 1999. № 1. С. 48–53.
132. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. ДБН В.2.5–75: 2013. Київ: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України.
133. Каненко Г.М. Технологии по подготовке и утилизации пылей и шламов металлургического предприятия. *Збірник матеріалів Міжнародної науково-технічної конф.* К. : Знання, 2000. С. 111–116.
134. Капица М. Подготовка поверхности в производстве печатных плат. *Технологии электронной промышленности*. 2005. № 4. С. 18–21.
135. Капітальні інвестиції на охорону навколишнього природного середовища за видами природоохоронних заходів [Електронний ресурс] / Офіційний Інтернет сайт Державної служби статистики України.–Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2016/ns_rik/ns_rik_reg/onps_u/kionps_u.htm
136. Караєва Н. В., Варава І. А. Методи і засоби оцінки ризику здоров'ю населення від забруднення атмосферного повітря. КПІ ім. І. Сікорського. 2018. 56с.
137. Касимов А.М. Современное состояние проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине. *Экология и промышленность*. X., 2007. № 2. С. 46–51.
138. Качинський А.Б. Екологічна безпека України : Системний аналіз перспектив покращення. К. : НІСД, 2001. 312 с.
139. Качинський А.Б., Єгоров Ю.В. Екологічна безпека України: Системні принципи та методи її формалізації. *Національна безпека: Український вимір*. 2009. № 4 (23). С. 71–79.
140. Кетков Ю.Л., Кетков А.Ю., Шульц М.М. MatLab 7: программирование, численные методы. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. 752 с.

141. Клименко В.І. Сучасні інформаційні технології для екологічної безпеки ґрунтів. К.: Азимут-Україна, 2012. 120 с.
142. Клименко М.О., Клименко О.М., Петрук А.М. Гідроекологічний моніторинг водних екосистем з огляду на сучасні європейські напрямки у природоохоронній діяльності. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2013. №3. С. 22–27.
143. Клименко М.О., Прищепя А.М., Вознюк Н.М. Моніторинг довкілля: навч. посібник. Київ: Академія, 2006. 360 с.
144. Коваль О.О. Екологічний аудит як інструмент оцінки та контролю за станом навколишнього природного середовища підприємства. *Наука і техніка Повітряних Сил Збройних Сил України*. Харків: ХНУПС ім. І. Кожедуба, 2014. № 4 (17). С. 118–120
145. Козуля Т.В. Прогноз і оцінка процесів трансформації техногенних елементів у ґрунтах. Людина та довкілля. *Проблеми неоекології*. 2000. Вип.1. С.115-118.
146. Козуля Т.В. Процеси екологічного регулювання. Концепція корпоративної екологічної системи. Харків: НТУ «ХП». 2010. 588 с.
147. Козуля Т.В., Шаронова, Н.В, Білова, М.О., Козуля, М.М. Інформаційні особливості визначення оцінки відповідності стану екологічності системних об'єктів. *Системні дослідження та інформаційні технології*, 2016. №2. С. 45–57.
148. Корабльова А.І. Екологія: взаємовідносини людини і середовища. Д. : Поліграфіст, 1999. 253 с.
149. Корчик Н.М., Нестер А.А, Романішина О.В. Відновлення водних хлоридних травильних розчинів. *Вісник ХНУ*. м. Хмельницький. 2005. №1(65). С.178-182.
150. Корчик Н.М., Нестер А.А. Відновлення водних міднохлоридних травильних розчинів. *Вимірвальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. м. Хмельницький. №2. 2003. С.214-216.
151. Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. *Вимірвальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2012. № 1. С. 152–156.

152. Косогіна І.В., Астрелін І.М. Ресурсозберігаючі технології коагуляційного очищення стічних вод. Одеса.: Екологія, 2011. 132 с.
153. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2000. № 4. С. 41–43.
154. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2004. №1. С. 35–38.
155. Кравченко В.С. Водопостачання та каналізація: Підручник. К. : Кондор, 2003. 288 с.
156. Кутлахмедов Ю.А., Матвеева И.В., Родина В.В. Надежность экологических систем : учеб. пособие. Palmarium Academic Publishing, Saarbrucken, Deutschland, 2013. 318 p.
157. Кучерявий В.П. Екологія. Львів : Світ, 2010. 500 с.
158. Леонтьев, Н. Е.. Основы теории фильтрации: учебное пособие. 2-е изд. Москва: МАКС Пресс, 2017. 88 с.
159. Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Хміль Г.А., Природний, техногенний та екологічний ризику: аналіз, оцінка, управління.: *Наукова думка*, 2008. 543 с.
160. Лосев К. С. Экологические проблемы и перспективы устойчивого развития России в XXI веке. М. : Традиция, 2001. 522 с.
161. Лук'янова Л. Б. Основы экологии : навч. посіб. К. : Вища школа, 2000. 327 с.
162. Лукьянова В.В., Нестер А.А. Оценка экологического риска машиностроительного предприятия при производстве плат и гальваники. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. Выпуск 5. 2017. С.141-151.
163. Лукьянова В.В., Нестер А.А. Статистическая оценка деятельности машиностроительного предприятия в условиях экологического риска. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. Выпуск 7. 2017. С.190-191.
164. Любимов В. В. Электрофизикохимические методы обработки материалов : учеб. пособие для вузов. Тула : Изд-во ТулГУ, 2004. 255 с.

165. Маджд С. М. Критичний аналіз проблем поточної експлуатації очисних споруд підприємств цивільної авіації. *Актуальні проблеми енергетики та екології: XVI Всеукр. наук.-практ. конф.*, 5–8 жовтня 2016 р. : тези доповідей. Одеса, ОНАХТ, 2016. С. 141–142.

166. Мальований М. С., Шмандій В.М., Харламова О. В., Челядин Л.І., Сакалова Г.В. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки. *Екологічна безпека*. 2013. №1. С. 37–44.

167. Мальований М.С., Орел С.М. Оцінка екологічного ризику при можливих надзвичайних ситуаціях. *I-й Всеукраїнський з'їзд екологів: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції*, 4–7 жовтня 2006 р.: тези доповідей. Вінниця, 2006. С. 31–37.

168. Мальований М.С., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. Очищення стічних вод від іонів хрому адсорбцією на природних сорбентах. *Екологія/Ecology 2011: III Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей*. Т. 1. В.: ВНТУ, 2011. С.12.

169. Мандыч А.Ф. Экосистемы мира в начале XXI столетия. Природопользование и устойчивое развитие. *Мировые экосистемы и проблемы России*. 2006. С. 48.

170. Маренич А.В., Бахарев В.С. Аналітичний огляд результатів наукових досліджень з проблем моніторингу довкілля в Україні. *Науковий журнал «Екологічна безпека»*. Кременчук: КрНУ, 2016. № 2 (22). С. 35–42.

171. Мармоза А.Т. Теорія статистики: Навчальний посібник. Мармоза А.Т. К.: Ельга Ніка – Центр, 2003. 390 с.

172. Матвеева И.В. Проблемы управления экологической безопасностью агроэкосистемы. *Охрана окружающей среды и природопользование*. Санкт-Петербург, Россия. 2013. № 3. С. 44–49.

173. Медведев А. М. Печатные платы 2002. *Электронные компоненты*. 2002. №9 С.4-11.

174. Медведев А., Сержантов А.; Мылов Г.; Семенов П.. Конструирование гибких и гибко-жестких печатных плат. *Компоненты и технологии*. 2007. №9. С. 202–203.
175. Мельников Н. В. Сучасні підходи до вирішення проблем екологічної безпеки поверхневих водних об'єктів в Україні. *Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки*. 2014. №3. С. 164–175.
176. Молчанова Я.Т., Заика Е.А., Бабкина Э.И., Сурнин В.А. Гидрохимические показатели окружающей среды. М : Форум Инфра-М, 2007. 192 с.
177. Моніторинг довкілля. Підручник в 2-х т., Т.2. / А.К. Запольський та ін. Кам'янець – Подільський : ПП Медобори. 2006, 2012. 360 с.
178. Мусієнко М.М., Серебряков В.В., Брайон О.В. Екологія: тлумачний словник. К. : Либідь, 2004. 376 с.
179. Мыларщиков А.М. Систематизация методов оценки антропогенного воздействия на окружающую среду. *Интернет-журнал Науковедение*. 2012. №3. С. 1–18.
180. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році. К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, LAT & K. 2016. 289 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid2014.pdf>.
181. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році. – К. : Міністерство екології та природних ресурсів України [Електроннийресурс].– Режим доступу: [http://old.menr.gov.ua/dopovidi/regionalni/5560-rehionalni-dopovidi-pro-stan-nav - kolys hnoho-pryrodnoho-seredovyshcha-u-2015-rotsi](http://old.menr.gov.ua/dopovidi/regionalni/5560-rehionalni-dopovidi-pro-stan-nav-kolys-hnoho-pryrodnoho-seredovyshcha-u-2015-rotsi).
182. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2017 році. К. : Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С. 2018. 350 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http:// dopovidi/regionalni activity-dopovidi](http://dopovidi/regionalni-activity-dopovidi).

183. Нестер А.А. Оцінка екологічної безпеки територій підприємств виробництва плат та гальваніки. *Екологічна безпека та природокористування*. 2017. № 3–4(24). С.39-43
184. Нестер А.А. Використання осадів водних розчинів. *Науково-технічний збірник “Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки”* КНУБА. 2009. Випуск 12. С.89-93.
185. Нестер А.А. Восстановление меднохлоридных травильных растворов. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2012. Выпуск 12, Часть 2. С.145-151.
186. Нестер А.А. Дослідження електродів. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2012. Випуск №3 (20). С.145-149.
187. Нестер А.А. Екологічні аспекти ризику виробництва плат та гальваніки. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. №1(15). С.160-167.
188. Нестер А.А. Зменшення витрат води при використанні гальванічних покриттів. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2001. №4. С.170-172.
189. Нестер А.А. Контроль покриття оловом автоматизованого виробництва плат. *Збірник наукових праць Кіровоградського національного технічного університету*. 2008. Випуск 20. С.256-261.
190. Нестер А.А. Коректування мідно-лужних розчинів в процесі відновлення. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2006. №1. С. 26-29.
191. Нестер А.А. Коригування складу водних розчинів автоматизованих ліній травління друкованих плат. *Науково-технічний збірник “Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки”* КНУБА. 2008. Випуск 10. С.95-101.
192. Нестер А.А. Наслідки забруднення ґрунтів шламами цехів друкованих плат та гальваніки. *Екологічна безпека*. 2017. № 1 (23). С.54-57.

193. Нестер А.А. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат
Монографія. м. Хмельницький, ХНУ. 2016. 219 с.
194. Нестер А.А. Підвищення екологічної безпеки відпрацьованих вод.
Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2011. №2. С.60-63.
195. Нестер А.А. Повторне використання води при відновленні розчинів.
Вісник ТУП. м. Хмельницький. 2002. № 4 ч.1. С.143-145.
196. Нестер А.А. Створення автоматичних ліній виготовлення плат із
замкненою системою водопостачання. *Збірник наукових праць Національної Академії
державної прикордонної служби України*. м. Хмельницький. 2003. №25 ч.ІІ. С. 338-343.
197. Нестер А.А., Білик А.П., Демчик С.П. Масоперенос водних розчинів у
двошарових фільтрах. *Вісник ХНУ*. м.Хмельницький. 2012. №6 С.57-60.
198. Нестер А.А., Демчик С.П. Масоперенос у фільтрах з неоднорідним
завантаженням. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2012. №2(8). С.59-64.
199. Нестер А.А., Демчик С.П. Модель фільтра постійного сечення с
однородной отработкой загрузки. *Вестник Пермского национального
исследовательского политехнического университета. Охрана окружающей среды,
транспорт, безопасность жизнедеятельности*. 2013. №1. С.105-112.
200. Нестер А.А., Демчик С.П. Модель фільтрування. *Вісник національного
технічного університету "ХПІ". Збірка наукових праць. Тематичний випуск "Нові
рішення в сучасних технологіях"*. 2012. №18. С.103-107.
201. Нестер А.А., Демчик С.П. Повышение производительности
фильтров с нисходящей скоростью. *Вестник Гродзенскага Дзяржаўнага
Ўніверсітэта імя Янкі Купалы*. 2012. Серыя 3 (137). С.87-92.
202. Нестер А.А., Демчик С.П. Фільтрування відпрацьованих водних розчинів.
Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2011. №1, С.84-88.
203. Нестер А.А., Демчик С.П. Фільтрування через пористі середовища
із спадною швидкістю. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в
технологічних процесах*. 2012. №2. С.41-45.

204. Нестер А.А., Дробот О.С. Дослідження мікроструктури та технології отримання міді, виділеної з відновлених водних розчинів. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2004. Т9. №3. С.38-42.
205. Нестер А.А., Корчик Н.М. Очистка стічних вод аміакатних комплексів. *Збірник наукових праць. Видавництво Національної академії Державної прикордонної служби України*. 2004. №31 ч.ІІ. С.48-50.
206. Нестер А.А., Корчик Н.М. Повторне використання відпрацьованих водних розчинів хроматування. *Вісник СумДУ*. 2004. №13 (72). С.100-106.
207. Нестер А.А., Корчик Н.М., Баран Б.А. Стічні води підприємств та їх очищення. Монографія. м. Хмельницький, ХНУ. 2008. 171 с.
208. Нестер А.А., Красільников С.Р. Зменшення потреб води для розчинів хроматування. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2001. №2. С.32-35.
209. Нестер А.А., Малиновський Б.І. Аналіз водного розчину при повторному використанні води. *Вісник ТУП*. м. Хмельницький. 2003. № 4 ч.2 С.149-152.
210. Нестер А.А., Рогов В.М. Очищення стічних вод з використанням цеолітів. *Проблеми екології*. м.Донецьк. 2010. №1_2 С. 62-67.
211. Нестер А.А., Рогов В.М. Регенерація сточних вод производства печатных плат. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*. 2015. Том 2(60), Выпуск 1. С.72-79.
212. Нестер А.А., Рогов В.М. Фильтрование вод участков печатных плат. *Региональная архитектура и строительство*. Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. 2014. №4(21). С.127-131.
213. Нестер А.А., Романішина О.В. Автоматизоване виготовлення плат. Контроль покриття. *Вісник ХНУ*. 2005. №4 ч.1, том 1(68). С.229-232.
214. Нестер А.А., Романішина О.В. Аналіз процесів металізації плат та шляхів її прискорення. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2000. №2. С.45-46.

215. Нестер А.А., Романішина О.В. Визначення характеристик розчинів для повторного використання. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2005. №1. С.37-41.
216. Нестер А.А., Романішина О.В. Дослідження процесу мідніння в установках регенерації. *Вісник ХНУ*. м. Хмельницький. 2007. №1(89). С.79...83.
217. Нестер А.А., Романішина О.В. Дослідження характеристик проточних апаратів. *Вісник ХНУ*. 2007. №3 Т.2.(93). С.91-94.
218. Нестер А.А., Романішина О.В. Контроль покриття при автоматизованому виготовленні плат. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2004. №2. С.102-105.
219. Нестер А.А., Романішина О.В. Очищення відновлених водних травильних розчинів. *Вісник ТУП*. 2004. №1 ч.1. С.168-170.
220. Нестер А.А., Романішина О.В. Розрахунок проточних апаратів в установках відновлення води. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2006. №2. С. 132-135.
221. Нестер А.А., С.П.Демчик Фильтрование отработанных водных растворов в гальваническом производстве. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2013. №18(44). С.79-82.
222. Нестер А.А., Стрельбицький В.В. Питання розрахунку апаратів в установках відновлення води. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2007. №1(29). С. 24-27.
223. Нестер А.А., Стрельбицький В.В. Розрахунок апаратів з дифузорами в установках відновлення. *Вісник ХНУ*. 2007. №6, Том1(100). С.113-115.
224. Нестер А.А., Стрельбицький В.В. Розрахунок замкнених систем водного господарства. *Наукові праці. Серія "Техногенна безпека"*. м. Миколаїв. 2008. Випуск 64.Том 77. С80-82.
225. Нестер А.А.. Контроль покриття печатних плат. *Вестник Витебского государственного технологического университета*. 2013. №25. С.99-103.

226. Нестер А.А. Влияние меди из сточных вод машиностроительного предприятия. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2018. Выпуск 4. С.295-301

227. Нестер А.А., Евграшкина Г.П., Никитин А.А. Прогноз загрязнения водоносного горизонта на участке сброса отработанного раствора, содержащего медь. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2017. Выпуск 12, часть 2. С.151-156.

228. Нестер А.А., Евграшкина Г.П. Прогноз загрязнения машиностроительного предприятия шламами при производстве плат и гальваники. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2017. Выпуск 6. С.199-200.

229. Нестер А.А., Малиновський Б.І., Корчик Н.М. Дослідження основних параметрів електролізерів у системах замкненого водопостачання цеху друкованих плат. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2003. №3 Т8. С.128-133.

230. Никелирование: учебное пособие. / В.И Мамаев, В.Н. Кудрявцев под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2014. 198 с.

231. Никитин А.Т., Степанов С.А. Экология охрана природы, экологическая безопасность: учеб. пособие. М. : ММНЭПу, 2000. 648 с.

232. Новохацька Н.А., Крета Д.Л. Моделювання та прогнозування впливу сміттєзвалищ на підземні води. *Екологічні науки: наук.-практ. журнал*. 2015. № 1/2015(7). С. 71–79.

233. Обиход Г.О. Інституціоналізація екологічної безпеки України: монографія. К.: Логос, 2016. 304 с.

234. Образцов С.В., Орлов А.А. Комплексная переработка морских, пластовых, поверхностных и сточных вод : Учебное пособие. Томск, ТПУ, 2011. 83 с.

235. Ожередова М.А., Суворин А.В., Тюлбпинов А.Д. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2006. № 5. С. 72–75.

236. Окулов В.В. Цинкование. *Техника и технология*. М.: Глобус, 2008. 252 с.

237. Олійник Я.Б., Шищенко П.Г., Гавриленко О.П. Основи екології: підручник. К. : Либідь, 2012. 558 с.
238. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А., Авалиани С.Л., Буштуева К.А. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. 408 с.
239. Очистка сточных вод. / М.Хенце и др. М.: Мир, 2008. 471 с.
240. Павлов Д.С. Экологоцентрическая концепция природопользования. *Вестник Российской академии наук*. 2018. Т. 80, № 2. С. 131–140.
241. Петрук В.Г., Іщенко В. А. The concept of environmental safety of Vinnytsia region in the waste management sphere. *Екологічні проблеми*. 2016. №1. С. 39–45.
242. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат. Учебник. М.: Форум—Инфра-М, 2005. 560 с.
243. Пляцук Л.Д., Мельник О.С. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні. *Вісник СумДУ*. 2008. №2. С. 116–121.
244. Погребенник В.Д., Нестер А.А. Оцінювання ризику від аварійних ситуацій під час зберігання відходів гальваніки. *Збірник наукових праць. Екологічна безпека та природокористування*. КНУБА. 2020. №1 (33). С.75-86.
245. Правова база з питань екології та охорони природного середовища. Збірник нормативних актів станом на 1 березня 2001 р. / Укл. Камлик М.І. К.: Атака, 2001. 632 с.
246. Природно-ресурсна сфера України: проблеми сталого розвитку і трансформацій. / За заг. ред. чл.-кор. НАН України Б.М. Данилишина. К.: ЗАТ Нічлава, 2006. 704 с.
247. Прищепов О.Ф., Алексеєва А.О. Організація системи моніторингу довкілля на регіональному рівні. *Техногенна безпека*. Миколаїв: Чорноморський держ. ун-т ім. П.Могили, 2010. № 124 (Том 137).С.68–73.
248. Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року : Закон України. Відомості Верховної Ради України. 2011. № 26, ст. 218. С. 1284.

249. Протасов О.О. Техно-экосистема: неминуемое зло, или шаг к ноосфере. *Вісник НАН України*. 2014. № 6. С. 41–50.
250. Рогов В.М., Корчик Н.М., Нестер А.А. Восстановление травильных растворов в четырехкамерном электролизере. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2013. Выпуск 6, Часть 1. С.75-83.
251. Рогов В.М., Корчик Н.М., Нестер А.А. Замкнута система очищення води в господарстві гальванічних цехів. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2002. №1. С. 157-160.
252. Рогов В.М., Нестер А.А. Восстановление сточных вод печатных плат. *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2014. №1 (25). С.64-72.
253. Рогов В.М., Нестер А.А. Обработка сточных вод участков печатных плат. *Вестник ЯрГУ им. П.Г. Демидова. Серия Естественные и технические науки*. 2015. №3. С. 64-70.
254. Рогов В.М., Нестер А.А. Определение параметров обработки технологических вод участков печатных плат. *Вестник науки Сибири*. Томский политехнический университет. 2015. Спецвыпуск (15). С.28-36.
255. Рогов В.М., Нестер А.А. Очищення стічних вод з використанням цеолітів. *Проблеми екології*. м.Донецьк. 2010. №1_2. С.62-67.
256. Рогов В.М., Нестер А.А. Регенерация отработанных растворов производства плат. *Вести высших учебных заведений Черноземья*. Липецкий государственный технический университет. 2014. №2. С.36-44
257. Рогов В.М., Нестер А.А., Демчик С.П. Оценка сложности задач теории фильтрования и применение математических методов анализа. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2016. Выпуск 5. С.254-260.
258. Рогов В.М., Нестер А.А., Демчик С.П. Фильтрация водных растворов и обобщения. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы*. 2016. Серыя 6, Том 6. №1. С.41-49.

259. Рогов В.М., Нестер А.А., Мыслиборский В.В. Очистка отработанных водных растворов гальванических цехов. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*. 2014. №3(15). С.96-110.
260. Рогов В.М., Нестер А.А., Мыслиборский В.В. Очистка растворов, содержащих краситель метиловый фиолетовый. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия экология и безопасность жизнедеятельности*. 2014. №4. С.114-117.
261. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М. Теоретическая электрохимия. М.: Студент, 2013. 494 с.
262. Руденко С.В. Екологічна безпека техногенно навантажених урбанізованих екосистем: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. док. техн. наук: 21.06.01. Нац. університет кораблебудування ім. адмірала Макарова. Миколаїв, 2007. 23 с.
263. Рудько Г.І. Ресурси геологічного середовища і екологічна безпека техноприродних геосистем: монографія. К. : ЗАТ Нічлава, 2006. 480 с.
264. Руководство Р2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. М.: 2004. 4с.
265. Садовенко А., Масловська Л., Серета В., Тимочко Т. Сталий розвиток суспільства: навч. посібник. К. : Ніка-Центр, 2011. 392 с.
266. Сакалова Г.В., Свергузова С.В., Мальованый М.С. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом. *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. №4. С.153–156.
267. Сафранов Т.А. Екологічні основи природокористування. Львів: Новий Світ–2000, 2003. 248 с.
268. Сборник практических материалов для работников гальванических цехов. / сост. Кудрявцев В.Н. Окулов В.В. М.: Глобус, 2012. 400 с.
269. Сергиенко О., Рон Х. (науч. ред.) Основы теории экоеффективности : монография. СПб. : СПбГУНиПТ, 2004. 223 с.

270. Сокорнова Т.В. Выбор и использование показателей экологической эффективности: практика ЕС. *Экология производства*. 2005. № 7. С. 32–44.
271. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
272. Солоха М. О., Кочанов Е. О. Методологія оцінки впливу стихійних звалищ на екологічний стан (на прикладі Дергачівського району Харківської області). *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. Сер.: Екологія*. 2011. № 944, Вип. 6. С. 73–76.
273. Спосіб видалення міді з розчинів аміакатних комплексів. Деклараційний патент №48450А. заявл. 06.08.2001; опубл. 15.08.2002. Бюл. №8.
274. Спосіб відновлення міднохлоридного травильного розчину в діафрагмовому електролізері. Деклараційний патент №48449А. заявл. 06.08.2001; опубл. 15.08.2002. Бюл. №8.
275. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів. Патент на корисну модель UA 92512; МПК C02F 1/28 (2006.01). №92512; заявл.29.01.14; опубл. 26.08.14, Бюл. №16.
276. Спосіб регенерації хлоридних травильних розчинів. Деклараційний патент №30791А. заявл. 02.06.1998; опубл. 15.12.2000. Бюл. №7-11.
277. Способ выделения ионов меди из растворов электролитов. RU - 10.12.2002. №02194019 Класс МПК C02F 1/62. № заявки 2001 00858/12
278. Способ обработки осадков сточных вод гальванических производств. SU01798324 №4678974 Дата подачи 21.03.1989 Номер публикации 01673646. Дата публикации 30.08.1991
279. Способ обработки осадков сточных вод гальванических производств. SU01798324. Номер заявки 4864075 Дата подачи 27.07.1990. Номер публикации 01798324. Дата публикации 28.02.1993.
280. Способ получения медного порошка и устройство для его осуществления. SU01673646. №4678974 № публикации 01673646, заявл. 30.08.1991.

281. Способ регенерации железомедно-хлоридного травильного раствора. RU02108410. Номер заявки 93012871/02. Дата подачи 10.03.1993. Номер публикации 02108410. Дата публикации 10.04.1998.

282. Способ утилизации отработанного медно-аммиачного раствора. RU0002622072. Номер заявки 2016100752. Дата подачи 11.01.2016. Номер публикации 0002622072. Дата публикации 09.06.2017.

283. Способы извлечения металлов из водных растворов. RU0002563065. Номер заявки 2012103993. Дата подачи 06.07.2010. Номер публикации 0002563065. Дата публикации 20.08.2013.

284. Стан навколишнього природного середовища Хмельницької області у 2018 році / <https://www.adm-km.gov.ua/wp-content/uploads/2019/09>. 2019. 218 с.

285. Старчак В.Г., Пушкарева И.Д., Цибуля С.Д., Яковенко А.И. Технологические методы в экотехнологии защиты окружающей природной среды. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. К: Институт газа НАН Украины, 2008. №1. С. 49–51.

286. Статюха Г.О., Бойко Т.В., Бендюг В.І. Розробка методики оцінки небезпечних видів діяльності промислових підприємств. *Екологія і ресурси*. 2003. № 7. С. 46–55.

287. Статюха Г.О., Бойко Т.В., Абрамова А.О. Системний підхід до оцінювання ризиків при проектуванні промислових об'єктів. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 2. С. 8–12.

288. Степанченко И.В., Камаев В.А. О структуре системы экологического мониторинга атмосферного воздуха города. *Вопросы современной науки и практики*. Киев: Университет им. В.И.Вернадского, 2014. №4(54). С.132–138.

289. Стефанишин Д.В. Актуальність і проблеми аналізу та кількісної оцінки техногенного ризику. *Вісник УДУВГП*. 2004. Випуск 2 (26). С.37–43.

290. Стольберг Ф.В. Экология города (урбоэкология). К.: Либра, 2000. 464 с.

291. Стрельников В.П., Егоров С.В. Исследование свойств статистики, применяемой для оценки вероятности безотказной работы. *Математичні машини і системи*. Київ: ППММіС НАНУ, 2008. № 3. С. 147-152.

292. Сухарев С.М., Чудак С.Ю., Сухарева О.Ю. Основы экологии та охорони довкілля. К. : Центр навчальної літератури, 2016. 394 с.
293. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств. *Химия и технология воды (ХиТВ)*. 1990. т. 12, № 3. С. 237–245.
294. Тихомиров Н.П., Потравный И.М., Тихомирова Т.М. Методы анализа и управления эколого-экономическими рисками. М.: Юнити-Дана. 2003. 350 с.
295. Толстоухов А.В., Хилько М.І. Екобезпечний розвиток: пошуки стратегем. К. : Знання України, 2001. 333 с.
296. Томілін Ю.А., Григор'єва Л.І. Управління еколого-техногенним та екологічним ризиком у південному регіоні України. *Наукові праці. Техногенна безпека*. 2013. Вип. 191. Т. 203. С. 69–80.
297. Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П. Человек и природа: противоречия и пути их преодоления. *Вестник Российской академии наук*. 2002. № 5. С. 405–409.
298. Уразаев В. Г. Печатные платы - линии развития. Технологии в электронной промышленности. М.: 2006. №3
299. Устройство регенерации травильных растворов АС 996529 (СССР). Опубл. 15.02.83, Б.И. №6.
300. Фещенко В. В. Рациональне використання та відновлення водних ресурсів: монографія. – Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2016. 250 с.
301. Франчук Г.М., Маджд С.М., Радомська М.М., Бовсуновський Є.О. Загальна екологія: навч. посібник. К.: НАУ, 2015. 232 с.
302. Франчук Г.М., Тимошенко М.М. Екологічна безпека та природокористування : зб. наук. праць. М-во освіти і науки України, Київ нац. ун-т буд-ва і архіт., НАН України, Ін-т телекомунікацій і глобал. інформ. простору. К.:, 2012. Вип.9. С. 116–122.
303. Харламова Е.В, Малеваный М.С., Пляцук Л.Д. Теоретические основы управления экологической безопасностью техногенно нагруженного региона. *Екологічна безпека*. 2012. № 1 (13). С. 9–12.

304. Харламова О.В., Мальований М.С., Шмандій В.М., Челядин Л.І., Сакалова Г.В. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки. *Екологічна безпека*. Кременчук: КрНУ, 2013. №1(15). С. 37–44.
305. Хван, Т.А. Промышленная экология. Ростов/нД.: Феникс, 2003. 320с.
306. Хвесик М.А., Горбач Л.М., Кулаковський Ю.П. Економіко-правове регулювання природокористування: монографія. К. : Кондор, 2004. 524с.
307. Хвесик М.А., Степаненко А.В., Обиход Г.О. Екологічна і природно-техногенна безпека України регіональному вимірі: монографія. К. : ДУ Інститут економіки природокористування та сталого розвитку НАН України, 2014. 340 с.
308. Хранилов Ю.П. Экология и гальванотехника: проблемы и решения. Учебное пособие. Киров: ВятГУ, 2000. 97 с.
309. Царенко О.М., Несветов О.О., Кадацький М.О. Основи екології та економіка природокористування: навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2004. 399 с.
310. Цибуля С.Д. Наукові основи підвищення техногенної безпеки експлуатації технічних споруд небезпечних виробництв. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. Харків : Знання, 2005. №6. С. 72–81.
311. 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.
312. Черногуб Н.А., Астрелін І.А. Проблеми утворення і утилізації шламів гальванічних і травильних виробництв України. *Хімічна промисловість України*. 1995. № 1. С. 43–45.
313. Чистик О. В. Экология. Минск, 2000. 247 с.
314. Шапар А.Г. Сучасні масштабні екологічні проблеми в контексті сталого розвитку. *Екологія і природокористування: зб. наук. пр.* Інституту проблем природокористування та екології НАН України. 2009. Вип. 12. С. 6–9.
315. Шашков В.Б. Обработка экспериментальных данных и построение эмпирических формул. Курс лекций. Оренбург, ГОУ ОГУ. 2005. 150 с.

316. Шевчук В.Я., Сатанкін Ю.М., Білявський Г.А. Екологічне управління. К. : Либідь, 2004. 430 с.
317. Шмандий, В.М. Управление техногенной безопасностью урбосистемы на стадии образования и поступления отходов в окружающую среду.: монография. Харків., 2001. 152 с.
318. Шмандій В.М. Управління екологічною безпекою на регіональному рівні (теоретичні та практичні аспекти). Автореф. дис. докт. техн. наук: 21. 06. 01. Харків, 2003. 36 с.
319. Шмандій В.М., Клименко М.О., Голік Ю.С., Прищепя А.М., Бахарев В.С., Харламова О.В. Екологічна безпека.: підручник. Х.: Олді-плюс, 2013. 366 с.
320. Шматков Г.Г. Некоторые размышления о нравственности в отношении к окружающей природной среде. *Екологія і природокористування: зб. наук. пр.* Інституту проблем природокористування та екології НАН України. 2008. Вип. 11. С. 11–17.
321. Экология и безопасность: коллективная научная монография; / под ред. Д.В. Елисеева. Новосибирск: Изд. СибАК, 2013. 132 с.
322. Ю.П. Хранилов. Экология и гальванотехника: проблемы и решения (учебное пособие). Киров: ВятГУ, 2000. 97 с.
323. Яновська Е.С., Затовський М.С., Слободяник І.В. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. №5. С. 50–54.
324. Яцишин А.В., Попов О.О., Артемчук В.О. Використання інформаційних технологій в задачах управління екологічною безпекою. *Праці Одеського політехн. ун-тету*. Одеса: ОНПУ, 2013. №2 (41). С.289–294.
325. Яців М.Ю. Оцінка екологічної ситуації Чернівецької області. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. № 4. С. 43–51.

Додаток А

Документи впровадження екологічно чистої технології



Акт

впровадження результатів НДР

16 – 2014 ТС “Розробка екологічно чистої технології утилізації стічних вод виробництва плат та гальваніки”, № ДР 0114U007394

м. Хмельницький

25 березня 2015 року.

Комісія у складі: голови головного конструктора ПАТ «Завод «Темп» Філь Я.М. і членів комісії доцента Хмельницького національного університету Нестера А.А. та інженера-конструктора ПАТ «Завод «Темп» Приходько В.В. склала цей акт у тому, що результати, отримані в науково-дослідній роботі “Розробка екологічно чистої технології утилізації стічних вод виробництва плат та гальваніки”, реалізовані при модернізації ліній виготовлення, обробки друкованих плат як цілих автоматичних комплексів.

Результати дали можливість визначити реальні перспективи створення ліній виготовлення, обробки друкованих плат як цілих автоматичних комплексів.




Такі лінії зможуть працювати як окремо встановлені в діюче сучасне обладнання так і вбудовуватись в нові розробки спроектованих на основі екологічно чистої технології утилізації стічних вод.

Запроповані результати та технології випробувані в процесі досліджень по темі роботи дозволяють покращити екологічний стан підприємств працюючих та забезпечуючих виробництво друкованих плат і гальванічних цехів.

Замовники обладнання виготовлення друкованих плат зможуть різко покращити свої екологічні показники в місцях виробництва та забезпечити економічний ефект в межах 200-300т.грн в рік.

Голова комісії

Члени комісії

 Я.М.Філь
 А. А. Нестер А.А.
 В. В. Приходько

ПРИВАТНЕ ПІДПРИЄМСТВО

РЕМАТОМЕНЕРГОЮридична адреса:79035 м. Львів
вул. Зелена, 251Г
моб. тел. (067) 383 01 86Почтова адреса:30100, Хмельницька обл.
м. Нетішин, в/с 208
тел./факс (03848) 9-80-41Р/р 26008050191001 в АТ «УкрСиббанк»
м. Харків
МФО 351005 код ЄДРПОУ 34515642

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ПП «Рематоменерго»


 І.С. Куріло
 28 грудня 2015р.

м. Львів

АКТ

впровадження технології та обладнання для очищення стічних вод

Комісія в складі головного технолога Ю.А.Ковальчук, начальника гальванічного цеху Р.В.Гудзя та доцента Хмельницького національного університету А.А.Нестера склала акт за результатами дослідження А.А.Нестера в гальванічному цеху підприємства.

Комісією встановлено, що результати досліджень А.А. Нестера впроваджені при модернізації технології очищення стічних вод гальванічного виробництва та дозволили різко зменшити споживання водних ресурсів для потреб виробництва, покращили екологічну ситуацію в районі розташування підприємства.

Результати досліджень забезпечили:

1.Можливість роботи регенераційного обладнання очистки стічних вод в автоматичному режимі.

2.Використання стравлених важких металів в поточному виробництві та як вторинної сировини.

Комплекс обладнання, в якому використано обладнання для електрохімічного відновлення (регенерації) розчинів продемонстрував стійку роботу при підтриманні технічних характеристик, в першу чергу стабільної швидкості травлення та відновлення травильних характеристик водних розчинів.

Комплекс обладнання модернізований за результатами розробок доцента Хмельницького національного університету А.А Нестера дозволив різко зменшити споживання води підприємством та зберегти продуктивність визначену нормативною документацією на обладнання гальванічного виробництва та зменшити забруднення навколишнього середовища. Матеріали досліджень Нестера А.А., які використовуються підприємством, дали можливість отримувати економічний ефект в сумі більше 120 тис. грн на рік експлуатації.

Члени комісії:


 Ю.А.Ковальчук

 Р.В.Гудзь

 А.А.Нестер



АКТ
впровадження технології для очищення стічних
вод виробництва друкованих плат та гальванічного обладнання

Комісія в складі начальника СКТВ ПАТ Завод "Темп" Морозова Р.М. та доцента Хмельницького національного університету Нестера А.А. констатує про наступне:

Підприємством за рекомендаціями Нестера А.А. розроблено та проведено випробування обладнання, яке дає можливість створення безвідходного виробництва при виготовленні друкованих плат, що покращує стан екологічної безпеки в місцях виготовлення плат та гальваніки.

Результати дослідження та комплекс обладнання розроблений на їх базі дає реальні можливості для створення автоматизованого комплексу в якому утилізація стічних вод буде виконуватись по екологічно чистій технології.

Робота комплексів по екологічно чистій технології відновлення стічних вод дозволила зменшити споживання води на лініях від 50% до 70% при збереженій продуктивності обладнання обробки друкованих плат, а також різко зменшити кількість утворених шламів.

Загальна економія від роботи лінії в системі екологічно чистої технології обраховується сумою більше 300000грн за рік роботи.

Члени комісії:

Начальник СКТВ

Р.М Морозов

Доцент ХНУ

А.А.Нестер

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ "НПП Спецтехобладнання"

С. Я. Рябков

26 Листопада 2017р

АКТ

впровадження по створенню технології та обладнання для очищення стічних вод виробництва друкованих плат та гальваніки за результатами роботи Нестера Анатолія Антоновича

Комісія в складі технічного директора підприємства ТОВ "НПП Спецтехобладнання" Пізніюра В.П. та доцента Хмельницького національного університету Нестера А.А. цим актом засвідчила, що провівши широкі дослідження по екологічній тематиці Нестер А.А. науково обґрунтував та сприяв впровадженню в виробництво екологічно чистої технології утилізації стічних вод. При випробуваннях використано:

1. Обладнання з продуктивністю роботи ліній виготовлення друкованих плат відповідно до вимог нормативної документації та з відновленням відпрацьованих розчинів, що дозволило покращити стан екологічної безпеки виробництва плат та гальванічного обладнання.

2. Установки проведення фільтрації розчинів, стічних вод в процесі повторного використання стічних вод після видалення важких металів та забезпечення стійкої роботи ліній виготовлення друкованих плат, зменшення кількості шламів.

Зменшення кількості шламів з 1050 кг за місяць роботи лінії досягло значень менше 1 кг в день, що дозволило підвищити екологічну безпеку при виробництві плат.

Матеріали досліджень Нестера А.А. використовуються при виготовленні гальванічного обладнання виробництва та друкованих плат і дали можливість отримувати економічний ефект у замовників в сумі більше 350 тис. грн.

Члени комісії:

Технічний директор

В.П.Пізніюр

Доцент ХНУ

А.А.Нестер



ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор ДП «Новатор»

А. А. Вдовиченко

02 2017р

Акт

впровадження досліджень, виконаних

доцентом Хмельницького національного університету Нестером А.А.

Комісія в складі головного інженера ДП «Новатор» Тітова Ю.О. та доцента Хмельницького національного університету (ХНУ) Нестера А.А. засвідчила наступне:

Для населених пунктів України важливою проблемою є збереження екологічно безпечного середовища так як відходи гальванічних цехів та цехів виробництва плат створюють негативний вплив на ґрунти, водне середовище та не сприяють покращенню здоров'я населення.

В умовах погіршення екологічного стану поверхневих водних джерел внаслідок зміни клімату, скиду недостатньо очищених стічних вод та інших факторів розробка компактних ресурсозберігаючих пристроїв для повторного використання водних розчинів в виробництві стає актуальною та дуже важливою для підвищення екологічної безпеки в містах виробництва плат та гальваніки.

Дослідження, виконані доцентом ХНУ Нестером А.А мають велике народно-господарське значення оскільки направлені на покращення екологічного стану м.Хмельницького та інших міст України, де існує виробництво друкованих плат, працюють гальванічні цехи та не вирішені проблеми утилізації шламів.

Обладнання, створене на основі досліджень Нестера А.А., дозволяє зменшити кількість шламів від однієї лінії на величину 25000 кг/рік, що, в свою чергу, дасть змогу підвищити екологічну безпеку, зменшить ризик забруднення ґрунтів та вод.

Члени комісії: Головний інженер

Ю.О.Тітов

Доцент ХНУ

А.А.Нестер

Юрій /Вансам Н.Є/



ЗАТВЕРДЖУЮ

Технічний директор

ПАТ "Укрелектроапарат"

В. Б. Якубовський

2017р

Акт

впровадження досліджень, виконаних

доцентом Хмельницького національного університету Нестером А.А.

Комісія в складі провідного інженера-хіміка ПАТ "Укрелектроапарат" Доменицької Л.А. та доцента Хмельницького національного університету (ХНУ) Нестера А.А. засвідчила наступне:

ПАТ "Укрелектроапарат" має в своєму складі гальванічний цех та очисні споруди, які використовуються для очищення стічних вод перед скиданням в міську мережу. При цьому на території підприємства накопичуються значні кількості шламів, по яким не знайдені рішення утилізації. Але в умовах України важливою проблемою є збереження екологічно безпечного середовища так як відходи гальванічних цехів створюють негативний вплив на ґрунти, водне середовище.

Дослідження, виконані доцентом ХНУ Нестером А.А мають велике народно-господарське значення оскільки направлені на покращення екологічного стану м.Хмельницького та інших міст України, де існує виробництво, працюють гальванічні цехи.

Технологічні рішення запропоновані Нестером А.А., дозволяють зменшити кількість шламів від дії гальванічного цеху на 1 тонну в місяць та дають змогу підвищити екологічну безпеку, забезпечать економію до 2500 грн/місяць.

Члени комісії:

Провідний інженер-хімік



Л.А.Доменицька

Доцент ХНУ



А.А.Нестер

ДОГОВІР
на вивіз мулу з КОС м. Хмельницького

«19» квітня 2016

м. Хмельницький

Міське комунальне підприємство «Хмельницькводоканал», що діє на підставі Статуту в особі директора Кавуна В. Б. з однієї сторони та Хмельницьке комунальне підприємство «Спецкомунтранс», що діє на підставі Статуту в особі директора Кривенчука Владислава Валерійовича з іншої сторони, уклали цей договір про наступне:

1. Предмет договору
 - 1.1 Сторони домовилися про вивіз стабілізованого мулу з каналізаційних очисних споруд міста Хмельницького на територію ХКП «Спецкомунтранс» для використання його в якості ґрунтової пересипки шарів сміттєзвалища.
2. Порядок виконання робіт
 - 2.1 МКП «Хмельницькводоканал» вивозить стабілізований мул із мулових майданчиків каналізаційних очисних споруд міста на землі ХКП «Спецкомунтранс» по мірі утворення та за домовленістю.
 - 2.2. Роботи по вивозу мулу будуть здійснюватись автотранспортом МКП «Хмельницькводоканал».
 - 2.3. Усі питання, що будуть виникати під час виконання договору сторони вирішують шляхом переговорів.
3. Вартість послуг.
 - 3.1 Вартість робіт пов'язаних із вивозом стабілізованого мулу буде проводитися за рахунок МКП «Хмельницькводоканал».
4. Термін дії договору
 - 3.1 Договір вступає в дію з моменту його підписання сторонами.
 - 3.2 Термін дії Договору до «__» _____ 20__ року
5. Договір складений в двох примірниках, які мають однакову юридичну силу.

Юридичні адреси сторін

Перша сторона:

МКП «Хмельницькводоканал»
29000 м. Хмельницький
вул. Водопровідна, 75
ЄДРПОУ03356128
р/р 26004300101447 в
Укрсоцбанку м. Хмельницького
Св.платника ПДВ 31792423
МФО 315609
ПН 033561222250

Друга сторона:

ХКП «Спецкомунтранс»
29000 м. Хмельницький
вул. Толстого, 1
ЄДРПОУ03356565
р/р 26005060101266 в
КБ «Приватбанк»
Св.пл.ПДВ31827154
МФО 315405
ПН 033565622259

Директор МКП «Хмельницькводоканал»



Кавун В. Б.

Директор ХКП «Спецкомунтранс»



Кривенчук В.В.

М.П.

ЮБЛОК ДА



УКРАЇНА

Міністерство Аграрної Політики та Продовольства

Державна установа
Хмельницький обласний державний
проектно-технологічний центр охорони
родючості ґрунтів і якості продукції
Україна, 32300, м. Кам'янець-Подільський,
Вул. Тимірязєва, 114. 2-44-07; 2-23-92
27.11.2006 р.

Випробувальна лабораторія сільськогосподарської
харчової продукції, будівельних матеріалів,
атестована українським державним центром
"Укргростандартсертифікація"
свідчення про атестацію № А10-216 від
27.10.2010 р.

*Міхалечів с/б
Пучка НК*

*Про корисність
в роботі*

[Signature] 05.01.12



Директор
Центру "Облдержродючість"
В. Б. Гаврилюк

"ЗАТВЕРДЖЕНО"
Керівник
випробувальної лабораторії

[Signature] Я.В. Чарановська

1

Протокол
випробувань якості добрив
№ 50 від 28 грудня 2011 р.

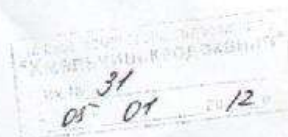
Власник продукції: Міське комунальне підприємство «Хмельницькводоканал»
м.Хмельницький
Об'єкт випробувань: намул(Кос1,Кос2)
Дата одержання зразків для випробувань: 16.12.2011 р..
Дата проведення випробувань: 16.12.2011 р. – 28.12.2011 р.
Результати випробувань наведені в таблиці.

Відповідальний виконавець:

Зав. лабораторією

М.І.Бескидевич

Результати випробувань стосуються тільки зразків, які піддавались випробуванням.





УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ

Державна установа Хмельницький обласний державний проектно-технологічний центр
охорони родючості ґрунтів і якості продукції

м. Кам'янець-Подільський, вул. Тімірязєва, 114, тел. 2-44-07

Факс: 2-44-07, E-mail: obi-rod@mail.ru

№ 346

" 28 " грудня 2011 р.

Міське комунальне підприємство
«Хмельницькводоканал»
м.Хмельницький

Лабораторією екологічної безпеки земель і якості продукції Державною установою Хмельницького центру "Облдержродючість" проведено дослідження зразків намулу, доставлених 16.12.2011 р. з міського комунального підприємства / «Хмельницькводоканал» м.Хмельницький

Результати аналізів:

№ з/п	Назва добрива	Показники											
		Волога, %	рН	N, %		P, %		K, %		Органічна речовина, %		Вуглець, %	
				в нат.р-ні	в сух. р-ні	в нат.р-ні	в сух. р-ні	в нат.р-ні	в сух. р-ні	в нат.р-ні	в сух. р-ні	в нат.р-ні	в сух. р-ні
1.	Намул Кос 1	66,01	7,89	0,81	2,39	0,16	0,48	0,20	0,58	18,13	53,32	9,06	26,66
2.	Намул Кос 2	54,69	7,46	1,01	2,25	0,13	0,28	0,27	0,60	21,38	47,50	10,69	23,75

Директор центру
"Облдержродючість"

В.Б.Гаврилюк

Зав. лабораторії екологічної
безпеки земель і якості продукції

М.І.Бескидевич

 Міське комунальне підприємство
 «Хмельницькводоканал»
 вх № 4255
 29. 12. 20 11

Пр.№50, арк.2.

Результати випробувань

Назва зразка	Найменування показників	Вимоги НД	Результати	
Намул Кос.1	Волога,%	20-80	66,01	
	pH	6,5-8,0	7,89	
	Органічна р-на, %	В нат.	-	18,13
		В сух.	40	53,32
	N,%	В нат.	-	0,81
		В сух.	1,8	2,39
	P,%	В нат.	-	0,16
		В сух.	2,0	0,48
K,%	В нат.	-	0,20	
	В сух.	0,1	0,58	
Намул Кос.2	Волога,%	20-80	54,69	
	pH	6,5-8,0	7,46	
	Органічна р-на, %	В нат.	-	21,38
		В сух.	40	47,50
	N,%	В нат.	-	1,01
		В сух.	1,8	2,25
	P,%	В нат.	-	0,13
		В сух.	2,0	0,28
K,%	В нат.	-	0,27	
	В сух.	0,1	0,60	

Висновок: Дослідженні зразки відповідають вимогам НД, окрім низького вмісту фосфору. Намул можна вносити на поля с/г призначення як добрива.



УКРАЇНА
ХМЕЛЬНИЦЬКА МІСЬКА РАДА
ВИКОНАВЧИЙ КОМІТЕТ
ВИТЯГ З РІШЕННЯ

від 25.04.13 р. № 302

м. Хмельницький

Про надання дозволів на експлуатацію об'єктів поводження з небезпечними відходами

Розглянувши матеріали, подані управлінням з питань екології та контролю за благоустроєм міста Хмельницької міської ради, заяви власників відходів, керуючись ст. 21 Закону України "Про відходи", Законом України "Про місцеве самоврядування в Україні", виконавчий комітет міської ради

ВИРІШИВ:

1. Надати дозволи на експлуатацію об'єктів поводження з небезпечними відходами при умові дотримання вимог природоохоронного законодавства:

1.2. На 2014 рік міському комунальному підприємству "Хмельницькводоканал" згідно з додатком 2.

Додаток 2 до рішення виконавчого комітету
від 25.04.13 р. № 302

Перелік

власників відходів, для яких надаються дозволи на експлуатацію об'єктів поводження з небезпечними відходами на 2014 рік

№ п/п	Назва об'єкту	Назва відходів
24.	Міське комунальне підприємство "Хмельницькводоканал" (вул. Прибузька, 38, вул. Чорновола, 127/1К-КОС№1, Вінницьке шосе, 135-КОС№2)	- відпрацьовані люмінесцентні лампи - батареї свинцеві зіпсовані або відпрацьовані - масла та мастила моторні відпрацьовані - шини відпрацьовані - шлам від очищення вод стічних комунальних

Міський голова

С. Мельник

Згідно з оригіналом:

Завідуюча загальним відділом

В. Волик

Начальник управління з питань екології та контролю за благоустроєм міста

О. Райчук

З ОРИГІНАЛОМ
ЗГІДНО

*Зав. відділу Сав. 10. Савчук,
17.07.2013.*





МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

вул. Інститутська 11, Хмельницький-16, 29016, тел.: (0382) 72-80-76, факс: (03822) 67-42-65
 E-mail: centre@khnu.km.ua, код ЄДРПОУ 02071234

10.05.18 № 60

На № _____ від _____



«Затверджую»
 Ректор Хмельницького
 національного університету
 Скиба М. Є.
 _____ 2018 р.

Довідка

про впровадження у навчальний процес результатів роботи доцента
 Хмельницького національного університету
 Нестера Анатолія Антоновича

Результати досліджень, що отримані здобувачем наукового ступеня
 доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01-“Екологічна безпека”
 Нестером А. А., зокрема узагальнення питання еколого-орієнтованого
 управління екологічною безпекою на територіях виробництва плат
 використовуються в навчальному процесі Хмельницького національного
 університету.

Результати досліджень спрямовані на зменшення екологічної небезпеки
 діяльності підприємств виготовлення плат та гальваніки, що сприятиме
 подальшому екологічно збалансованому розвитку промисловості держави.

За матеріалами дисертації впроваджені лекції в курсах “Основи
 екології та промекології”, “Охорона праці та утилізація відходів”.

Матеріали дисертаційної роботи використовуються при виконанні
 курсових проектів та науково-дослідних робіт за спеціальністю “Цивільна
 безпека (Охорона праці)”.

Завідувач кафедри

Калда Г.С.

ХНУ. Зам. № 145, т. 2000, 2017

Висновки до додатку А

1. Представлені акти впровадження, засвідчені необхідними підписами та
 печатками, свідчать про достовірність отриманих наукових результатів.

Додаток Б

Б.1 Рекомендований розрахунок установки відновлення водних розчинів для повторного використання

Процес травлення друкованих плат, як у кислих, так й у лужних розчинах звичайно приводить до виникнення цілого ряду проблем, пов'язаних з використанням окислювача й нагромадженням продуктів реакцій, які ведуть до забруднення навколишнього середовища. Основними з них є, зниження швидкості травлення, що приводить до зменшення продуктивності ліній та погіршенню його якості; необхідність періодичного зливу, нейтралізації й утилізації відпрацьованих водних розчинів, що підвищують трудомісткість і собівартість даної операції за рахунок непродуктивної витрати хімікатів, застосування допоміжного устаткування, додаткових трудовитрат.

Вільними від цих недоліків є розроблена на основі досліджень технологія й устаткування для травлення друкованих плат, що заключаються в безперервному електрохімічному відновленні водного розчину, яке дозволяє стабілізувати високі швидкості процесу й повністю виключити скидання відпрацьованих водних розчинів. Регенерація-відновлення водного розчину може супроводжуватись видаленням міді з стічних вод і це створює додаткові можливості для повторного використання міді в промисловості. Відмінні риси цього обладнання можна визначити наступним:

- просте конструктивне виконання
- модульний принцип побудови, що дозволяє нарощувати продуктивність до необхідної замовникові;
- мала займана площа і відсутність допоміжного устаткування, що дає можливість монтажу поруч із лініями травлення;
- відсутність спеціального обслуговування;
- повна автономність і можливість узгодження з лініями травлення будь-яких типів (встановлена власна система керування).

На основі результатів виконаних досліджень проводимо орієнтовний розрахунок параметрів регенератора водного розчину з врахуванням параметрів роботи існуючого обладнання та його продуктивністю.

Початкові дані необхідні для проведення розрахунків:

- продуктивність по видаленій та нарощуваній міді, кг/год - 2,0
- склад розчину, моль/л:
- мідь хлорна - 0,5 - 0,6
- амоній хлористий - 1,3 - 1,5
- аміак водний 25% - 3,0 - 3,6
- стабілізатор - 0,3 - 0,4;
- катодна густина струму, I , А/дм² - 12 - 14;
- швидкість потоку електроліту уздовж поверхні катодів, V - 0,8 - 1,5 см/с;
- температура розчину на виході із електролізера, t_2 , °С - 40-42.
- вихід по струму металеві міді, V_T , - 0,5 - 0,6.

Струмове навантаження електролізера. За законом Фарадея маса видаленого металу складе:

$$g = J \cdot \tau \cdot q \cdot V_T, \text{ кг} \quad (\text{Б.1.1})$$

$$\text{Звідси величина струму } J = \frac{g}{\tau \cdot q \cdot V_T}, \text{ А,} \quad (\text{Б.1.2})$$

де, g – маса видаленої (добутої) міді, кг; τ – час роботи регенератора, $\tau = 1$ год.; q – електрохімічний еквівалент міді, $q = 1,186$ кг/кА-год.

Підставляючи конкретні величини, отримаємо струм, який складе,

$$J = \frac{2}{1 \cdot 1,186 \cdot 0,5} = 3,373 \text{ кА} = 3373 \text{ А}$$

Сумарна робоча площа поверхні катодів в електролізері

$$F_{\text{кк}} = \frac{J}{I} = \frac{3373}{13} = 259 \text{ дм}^2 \quad (\text{Б.1.3})$$

Збільшення ширини катодів більше 300 мм недоцільно, оскільки при цьому практично неможливо досягти рівномірності швидкості потоку розчину

уздовж їх поверхні, що є однією з основних умов ефективної роботи регенератора. Тому забезпечення заданої $F_{кс}$ можливо варіюванням довжини катодів.

При виборі довжини і числа катодів необхідно враховувати, крім того, наступні чинники:

- зміну концентрації міді в розчині при його проходженні через регенератор;
- вплив числа катодів на габаритні розміри регенератора і рівномірність подачі розчину у всі його секції;
- вплив висоти катодів на висоту регенератора;
- збільшення потужності насосів, що подають розчин, при збільшенні числа катодів і міжелектродної відстані, тобто площі поперечного перерізу електролізерів.

Зміна середньої концентрації міді по довжині катодів

$$C_k - C_n = \frac{q \cdot V_k \cdot I \cdot V_T}{d \cdot V}, \quad (\text{Б.1.4})$$

де, C_k и C_n – концентрація міді на виході і вході в регенератор відповідно, г/л;

d – міжелектродна відстань, $d = 20$ мм; $V = 0,1$ дм/с = 360 дм/год.

Розрахункові дані зводимо в таблицю Б.1.1

Таблиця Б.1.1 Зміна концентрації міді залежно від висоти катоду

Висота, дм	1	2	4	5	5	6	7
C_k , г/л	38,3	38,2	38,1	38,0	37,8	37,7	37,6
$\frac{\Delta C}{C_n}$, %	0,2	0,6	0,84	1,1	1,4	1,7	2,0

За даними таблиці 2,5 висота катодів не критична по зміні концентрації міді в розчині. Порівняємо можливі поєднання ширини, висоти і числа катодів за рівнянням:

$$V_k = \frac{F_{кс}}{2 \cdot n \cdot A}, \quad (\text{Б.1.5})$$

де, V_k – висота катодів, дм; n – число катодів;

–коефіцієнт 2 в рівнянні враховує, що катоди працюють обома сторонами.

Розрахункові дані приведені в таблиці Б.1.2.

Таблиця Б.1.2 Вплив ширини А і числа катодів на їх висоту

А, дм	В _к , при різних значеннях кількості катодів “n”							
	6	7	8	9	10	11	12	13
2,5	8,6	7,4	6,7	5,8	5,2	4,7	4,3	4,0
3,0	7,2	6,2	5,4	4,8	4,3	3,9	3,6	3,3
3,5	6,2	5,3	4,6	4,1	3,7	3,4	3,1	2,8

Враховуючи вище висловлене і беручи до уваги, що геометричні розміри катода визначають його вагу, остаточно вибираємо 10 катодів з розмірами А=300мм і В_к=430мм.

Для забезпечення рівномірної подачі електроліту у всі секції електролізера необхідні два насоси, кожний з яких живить 5 секцій.

Об'ємна витрата водного розчину визначається наступним. Водний розчин в електролізері протікає паралельно поверхні електродів від низу до верху, тому сумарна площа поперечного перелізу потоку розчину рівна:

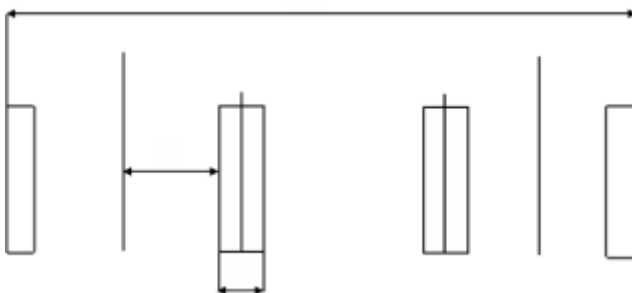


Рисунок Б.1.1 Схема розташування електродів в установці відновлення водних розчинів

$S_c = 2 n d A$, а його об'ємна витрата рівна:

$$V_1 = 2 n d A V = 2 \cdot 10 \cdot 0,2 \cdot 3 \cdot 360 = 4320 \text{ л/год.}$$

Отже, продуктивність кожного насоса повинна бути не менше 2,16 м³/год.

Нижче приводиться схема розташування електродів в установці відновлення водних розчинів.

Довжина робочої частини регенератора визначиться виразом:

$$l_p = n\delta + 2nd + ne, \quad (\text{Б.1.6})$$

де, e – товщина анода, $e = 50$ мм; δ – товщина катода, $\delta = 3$ мм;

d – міжелектродна відстань, $d = 20$ мм;

Підставивши цифрові значення величин, отримаємо:

$$l_p = 10 (2 \cdot 20 + 3 + 50) = 930 \text{ мм} = 0,93 \text{ м}$$

Об'єм місткості водного розчину. Місткість розчину повинна мати об'єм, що дозволяє злив розчину з трубопроводів і електролізера при коливанні рівня не більше 100 мм, що необхідне для забезпечення нормальної роботи насосів.

Об'єм розчину в електролізері можна визначити з наступних міркувань. Об'єм електролізера складається з об'єму робочої частини, вхідного і вихідного колекторів, вхідної та вихідної камер.

Об'єм робочої частини електролізера визначається розмірами електродів, їх числом і міжелектродними відстанями:

$$V_p = A N_k d n = 30 \cdot 50 \cdot 2 \cdot 20 = 60000 \text{ см}^3 = 60 \text{ л},$$

де, N_k – висота катодів з урахуванням гідрозатворів.

Оскільки конструкція і розміри вхідних і вихідних камер не визначені, приймаємо їх об'єм 20% від V_p , тобто 12 л. Звідси можна визначити загальний об'єм водного розчину електролізера величиною в 72 л.

Об'єм розчину в трубопроводах, що підводять робочі розчини, складається з об'єму вхідного і вихідного трубопроводів. Діаметри вхідного і вихідного трубопроводів визначаємо за формулою:

$$d_{вх(вих)} = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{вх(вих)}}{n \cdot V_{вх(вих)}}}, \quad (\text{Б.1.7})$$

де, V – об'ємна витрата розчину, $\text{м}^3/\text{с}$, $V = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, що відповідає 10-кратному годинному обміну травильної установки об'ємом 200 л.;

$d_{вх,вих}$ – діаметр відповідного трубопроводу, м;

$V_{вх,вих}$ – швидкість руху розчину, м/с;

$V_{вих} = 1,0 \text{ м/с}$ для вихідного трубопроводу і $V = 0,1 \text{ м/с}$ для вхідного.

$V_{вих} = 0,084 \text{ м}$, $V_{вх} = 0,027 \text{ м}$.

Максимальна відстань від травильної машини до регенератора, відповідно довжині трубопроводів, не повинна перевищувати 5 м. Тоді об'єм розчину у вхідному і вихідному трубопроводах обчислюємо за формулою:

$$V_{вх,вих} = \frac{l \cdot n \cdot d^2_{вх(вих)}}{4} \quad (\text{Б.1.8})$$

Підставляючи початкові значення, одержуємо $V_{\text{вих}}=0,028 \text{ м}^3$, $V_{\text{вх}} = 0,003 \text{ м}^3$.

Зміна об'єму розчину в місткості при зливі з регенератора і трубопроводів:

$$\Delta V = 0,072 + 0,028 + 0,003 = 0,103 \text{ м}^3.$$

Необхідна площа дна місткості розчину складе:

$$f_g = \frac{\Delta V}{\Delta h} = 0,103 : 0,1 = 1,03 \text{ м}^2$$

Визначення габаритів і об'єму місткості розчину. Приймаємо довжину місткості розчину рівній довжині відновника – 1 м. Тоді її ширина повинна складати $1,03 : 1,0 = 1,03 \text{ м}$.

Висота місткості розчину визначиться конструкцією насосів, але не перевищить 0,3 - 0,4 м. Відповідно, її об'єм складе також $0,3 - 0,4 \text{ м}^3$.

Тепловий розрахунок регенератора проводимо з врахуванням схеми теплових та матеріальних потоків (рис.Б.1.2).

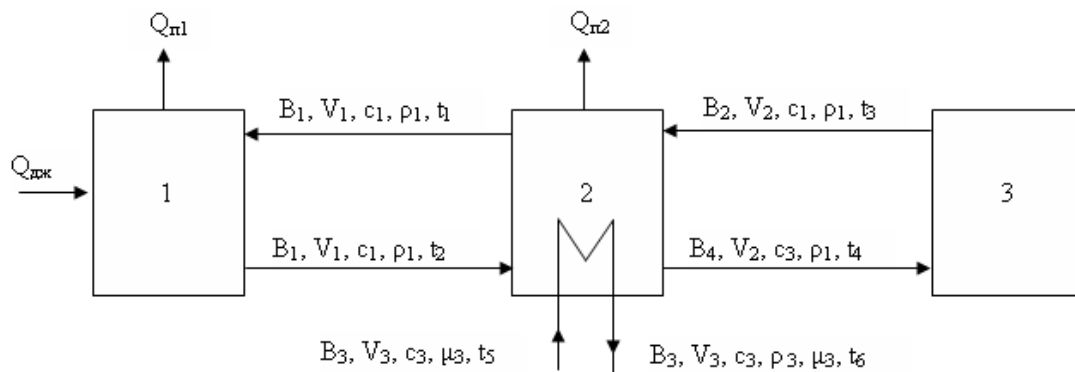


Рисунок Б.1.2 Схема теплових і матеріальних потоків

де, $V_{1,2,4}$ – швидкості руху розчину в трубопроводах, між місткістю і електролізером, між місткістю і травильною машиною відповідно, м/с;

V_3 – швидкість руху охолоджуючої води в теплообміннику, м/с;

V_1 – відповідні об'ємні витрати теплоносіїв, $\text{м}^3/\text{с}$;

c_1, ρ_1 – теплоємність (Дж/кг) і густина ($\text{кг}/\text{м}^3$) травильного розчину відповідно;

c_3, μ_3, ρ_3 – теплоємність, в'язкість (Па с) і густина охолоджуючої води;

t_1 – температура на вході в електролізер, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 – температура на виході із електролізера, $^{\circ}\text{C}$;

t_3 – температура розчину, що поступає з травильної машини, $^{\circ}\text{C}$;

t_4 – температура розчину, що поступає в травильну машину, $^{\circ}\text{C}$;

t_5, t_6 – температура води на вході і виході теплообмінника, °С.

Тепловий баланс електролізера. Задачею теплового балансу є визначення температури розчину на вході в електролізер t_1 , необхідної для отримання на виході температури $t_2=40^\circ\text{C}$.

Статті теплового балансу зводимо в таблицю Б.1.3.

Таблиця Б.1.3 Тепловий баланс електролізера.

№ п/п.	Стаття витрат	Розрах. формула	Стаття витрат	Розрах. формула
1.	З вхідним розчином	$V_1 c_1 \rho_1 t_1$	-	-
2.	Джоулеве ¹ тепло	$J U (1 - B_T)$	-	-
3.	-	-	З виходящим розчином	$V_1 c_1 \rho_1 t_2$
4.	-	-	Втрати в оточ. середовище	$0,03 Q_{дж}$

¹тепло, яке виділяється електричним струмом в провіднику

де, J – струмове навантаження електролізера, А;

U – напруга на електролізері, $U = 4,5$ В.

Температуру розчину на вході в електролізер визначаємо з рівняння:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \quad (\text{Б.1.9})$$

$$\text{звідси} \quad t_1 = t_2 - \frac{0,97(1 - B_T) \cdot J \cdot U}{\rho_1 \cdot c_1 \cdot V_1} \quad (\text{Б.1.10})$$

$$t_1 = 40 - 0,97 \cdot 0,5 \cdot 4,5 \cdot 3373 / (1200 \cdot 3378 \cdot 0,0012) = 40 - 1,5 = 38,5^\circ\text{C}.$$

При цьому враховували, що в розчинній місткості проводиться достатньо інтенсивне перемішування за рахунок роботи насосів, тому $t_1 = t_4$.

Температура розчину на виході з електролізера не повинна перевищувати $+40^\circ\text{C}$; при цій же температурі працює травильна машина, тобто $t_2 = 40^\circ\text{C}$.

Приймаємо температуру розчину на вході в електролізер $+38^\circ\text{C}$.

Тепловий баланс місткості розчину. Задачею теплового балансу місткості розчину є визначення теплового навантаження теплообмінника, що охолоджує розчин в установці.

Статті теплового балансу місткості розчину зводимо в таблицю Б.1.4.

Таблиця Б.1.4 Тепловий баланс місткості розчину

№ п/п.	Стаття приходу тепла	Розрахункова формула	Стаття приходу тепла	Розрахункова формула
1.	З розчином з травильної машини	$V_2 c_1 \rho_1 t_3$		
2.	З охолоджуючою водою	$V_3 c_3 \rho_3 t_5$		
3.	З розчином з регенератора	$V_1 c_1 \rho_1 t_2$		
4.			З розчином в травильну машину	$V_2 c_1 \rho_1 t_4$
5.			З охолоджуючою водою	$V_3 c_3 \rho_3 t_6$
6.			З розчином в відновник	$V_1 c_1 \rho_1 t_1$
7.			Втрати в оточуюче середовище	$0,03 Q_{пр}$

Теплове навантаження теплообмінника визначаємо з умови:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 \quad (\text{Б.1.11})$$

$$\text{або } Q_T = Q_5 - Q_2 = Q_T + Q_3 - Q_4 - Q_6 - Q_7 \quad (\text{Б.1.12})$$

$$\text{або } Q_T = V_1 c_1 \rho_1 (t_2 - t_1) + V_2 c_1 \rho_1 (t_3 - t_4) - Q_{n2} \quad (\text{Б.1.13})$$

Невідомими в рівнянні залишаються температури охолоджуючої води на вході і виході з теплообмінника, які вибираємо виходячи з температурної схеми процесу.

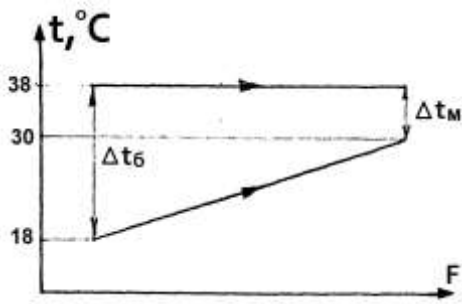


Рисунок Б.1.3 Температурна схема роботи погрузного теплообмінника в місткості водного розчину

Задаємося температурою охолоджуючої води на вході $t_5=18^\circ\text{C}$ і на виході $t_6=30^\circ\text{C}$. Дані температури дозволяють використовувати для охолодження установки проточну воду і в той же час створюють достатню рушійну силу процесу теплопередачі на виході з теплообмінника.

$$\begin{aligned} \text{Розраховуємо } Q_7 = Q_{\Pi} &= 0,03 (Q_1 + Q_3) = \\ &= 0,03 (0,012 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 40 + 0,00056 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 40) = 8561,2 \text{ Вт} \end{aligned}$$

Звідси теплове навантаження теплообмінника дорівнює:

$$\begin{aligned} Q_T &= 0,0012 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 40 + 0,00056 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 40 - \\ &- 0,00056 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 38 - 0,0012 \cdot 1200 \cdot 3378 \cdot 38 - 8561,2 = 5707,5 \text{ Вт} \end{aligned}$$

Кількість води, необхідна для охолодження розчину визначиться з виразу:

$$V_3 = \frac{Q_1}{c_3 \rho_3 (t_6 - t_5)} \quad (\text{Б.1.14})$$

Підставивши значення отримаємо:

$$V_3 = \frac{5707,5}{4190 \cdot 1000 \cdot (30 - 18)} = 0,000114 \text{ м}^3/\text{с} \quad (410 \text{ л/год})$$

Тепловий і конструктивний розрахунок теплообмінника. З аналізу існуючих технологічних і конструктивних рішень виходить, що виносні кожухо-трубчасті теплообмінники і теплообмінники типу «труба в трубі» не забезпечують оптимального режиму теплообміну через малі швидкості потоку розчину через трубний простір і значної витрати охолоджуючої води в міжтрубному просторі до 2-3 м³/год.

В установці, що пропонується, застосований погрузний змієвиковий теплообмінник, розташований в місткості розчину. Це, з одного боку, дозволить спростити його конструкцію за рахунок виключення кожуха, а з іншою - підвищити ефективність роботи.

Проводимо розрахунок середньої рушійної сили процесу - середньої різниці температур. Згідно температурної схеми процесу можна записати:

$\Delta t_{\delta} = 38 - 18 = 20^{\circ}\text{C}$, $\Delta t_{\text{м}} = 38 - 30 = 8^{\circ}\text{C}$, звідси отримаємо:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_{\text{м}}}{2,3 \lg(\Delta t_{\delta} / \Delta t_{\text{м}})} = \frac{20 - 8}{2,3 \lg(20/8)} = 13^{\circ}\text{C} \quad (\text{Б.1.15})$$

Розрахунок поверхні теплообміну визначимо з виразу:

$$F = \frac{Q_{\text{т}}}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{5707,5}{300 \cdot 13} = 1,46 \text{ м}^2, \quad (\text{Б.1.16})$$

де, K – коефіцієнт теплопередачі – за дослідженими даними приймаємо орієнтовно $300 - 400 \text{ Вт/м}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поверхню теплообміну можна понизити на 20% застосуванням оребрення поверхні не менше 50% поверхні змійовика.

Звідси $F_{\text{тр}} = 0,8 \Gamma = 0,8 \cdot 1,46 = 1,17 \text{ м}^2$.

Для визначення діаметра труби і числа паралельних секцій задаємося значенням критерію Рейнольдса для води, що проходить всередині труби змійовика ($Re = 10000$).

$$Re = \frac{4 \cdot V_3 \cdot \rho_3}{\pi \cdot \mu_3 \cdot m \cdot d_{\text{вн}}}, \quad (\text{Б.1.17})$$

де, m – число паралельних секцій; $d_{\text{вн}}$ – внутрішній діаметр труби.

З цього виразу (Б.1.17) отримаємо:

$$m \cdot d_{\text{вн}} = \frac{4 \cdot V_3 \cdot \rho_3}{\pi \cdot Re \cdot \mu_3} = \frac{4 \cdot 0,00013 \cdot 1000}{10000 \cdot 3,14 \cdot 0,001} = 0,0166 \text{ м}$$

Звідси число паралельних секцій складе значення

$$m = \frac{0,0166}{d_{\text{вн}}}$$

Подальший розрахунок зводимо в таблицю. За даними таблиці вибираємо трубу 20x2 завдовжки 21 м. Розміри теплообмінника визначаються наступним чином. Теплообмінник виготовляємо з 20 труб завдовжки 1 м. Труби розташовуємо в 2 ряди в шаховому порядку з кроком 32 мм.

Таблиця Б.1.5 Вплив діаметра труби теплообмінника на довжину і число секцій

Діаметр, мм	$d_{\text{вн}}$, м	$m_{\text{розр}}$	$m_{\text{пр}}$	Re іст.	l_c , м	l_1 , м
8 x 1	0,006	2,77	3	9233	52,5	17,3
10 x 1	0,008	2,06	2	10400	42,0	21,0
20 x 2	0,016	1,04	1	10400	21,0	21,0

Умовні позначення в таблиці приведені нижче:

$m_{\text{розр}}$ – розрахункове число паралельних секцій; $m_{\text{пр}}$ – прийняте число паралельних секцій; l_c – сумарна довжина труб, м; l_1 – довжина труб в одній секції, м.

Поверхня оребрення повинна складати не менше 50% від поверхні труб. Приймаємо ребра з розмірами 68 x 350 мм, тоді поверхня одного ребра складе 0,0476 м². Приймаємо 15 ребер з відстанню між ними 60 мм, їх сумарна поверхня рівна 0,0476x15=0,714 м² або 54% від $F_{\text{тр}}$, що задовольняє умовам розрахунку. Габаритні розміри теплообмінника при цьому не перевищують: 68x350x1000 мм.

Висновки до додатку Б

1. Виділений у ході регенерації стічних вод метал може служити безпосередньо на заводах-виготовлювачах друкованих плат для забезпечення процесів металізації в гальванічних ваннах, що і досліджувалось в представленій роботі. Процеси, які проходять при металізації плат та виділення металу з відпрацьованого водного розчину є аналогічними, тому вивчення процесу гальванічного міднення може слугувати основою для прийняття рішень по відновленню водного розчину, сировиною для металургійних заводів.

2. Викладені експериментальні данні проведених досліджень, визначені вимоги до конструкції, принципу дії і роботи установки відновлення водних розчинів будуть прикладом для проведення розрахунків подібних установок.

Додаток В Патенти



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 30791 A

(51) 6 C 23G 1/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ



Деклараційний патент на винахід

зарєєстровано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі" від 15 грудня 1993 року № 3687-XII
у редакції від 1 червня 2000 року № 1771-III

Голова Департаменту

М. Паладій

(21) 98062861

(22) 02.06.1998

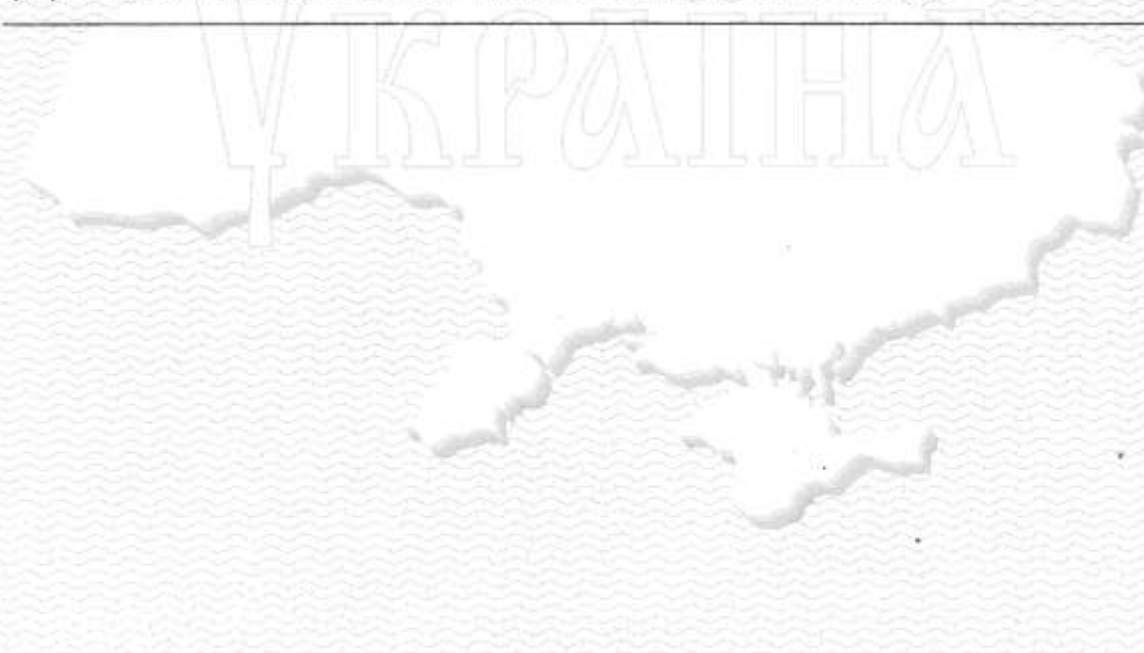
(24) 15.12.2000

(46) 15.12.2000. Бюл. № 7-II

(72) Корчик Наталія Михайлівна, Нестер Анатолій Антонович

(73) Корчик Наталія Михайлівна, Нестер Анатолій Антонович

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ХЛОРИДНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ





УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 48450 A

(51) 7 C25C1/00,
C02F1/46МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності

М. Паладій

(21) 2001085572
(22) 06.08.2001
(24) 15.08.2002
(46) 15.08.2002. Бюл. № 8

(72) Корчик Наталя Михайлівна, Нестер Анатолій Антонович, Шугайлов Василь Сергійович

(73) Технологічний університет Поділля

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ МІДІ З РОЗЧИНІВ АМІАКАТНИХ КОМПЛЕКСІВ



УКРАЇНА

(11) 48449 A

(19) (UA)

(51) 7 C25C1/00,
C02F1/46МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності

М. Паладій

(21) 2001085571
(22) 06.08.2001
(24) 15.08.2002
(46) 15.08.2002. Бюл. № 8

(72) Корчик Наталя Михайлівна, Нестер Анатолій Антонович, Шугайлов Василь
Сергійович
(73) Технологічний університет Поділля

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ МІДНОХЛОРИДНОГО ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ В
ДІАФРАГМОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРІ

Додаток Д

Д.1 Розрахунки розміру шкоди через забруднення важкими металами земельної ділянки при виготовленні друкованих плат та гальваніки

Шкода, яка наноситься навколишньому середовищу розраховується відповідно до “Методики визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства”, затвердженої Наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки 27.10.1997 року за № 171. Нижче приведено розрахунки розміру шкоди від забруднення міддю, нікелем, цинком земельної ділянки при виготовленні друкованих плат та гальваніки одного з підприємств м. Хмельницький. Дані розрахунку приведені у таблицях.

Таблиця Д.1 Розрахунок розміру шкоди від забруднення міддю

№п/п	Показники	Позначення показника	Джерела одержання або розрахунок показника	Значення показника
1	2	3	4	5
1	Площа забрудненої ділянки, м ²	П _д	1.Акт перевірки дотримання вимог природоохоронного законодавства від 13-21.07.2010 року за № 184/08; 2.Акт відбору проб ґрунтів від 21.07.2010 року № А-21-07-10-29; 3.Протокол	5,75
2	Глибина просочування забруднюючої речовини, м	Г _п		0,20
3	Забруднююча речовина	-		мідь(рух.)
4	Маса забруднюючої речовини, т	В _{зр}		-
5	в тому числі залишилось на поверхні,	-		-

6		проникло в землю	-	№ П-21-07-10-29 вимірювань показників складу та властивостей проб ґрунтів від 18.08.2010 року.	-
7	Відносна густина забруднюючої речовини, т/м ³		Щ _{зр}	додаток 4 Методики ...	-
8	Об'єм забруднюючої речовини, м ³		О _{зр}		-
9	в тому числі	залишилось на поверхні	-	-	-
10		проникло в землю	-		-
11	Концентрація (масова частка) забруднюючої речовини за результатами інструментально-лабораторного контролю, мг/кг		С _{зр}	Протокол № П-21-07-10-29 вимірювань показників складу та властивостей проб ґрунтів від 18.08.2010 року.	5,4
12	Розмірна одиниця для розрахунку коефіцієнта забрудненості землі, м		Т _{зш}	Постійна величина	0,2
13	Індекс поправки до витрат		І _п	додаток 4 Методики ...	0,100
14	Розрахунковий коефіцієнт, мг/кг		К _{роз}	Постійна величина	1000000

Продовження табл. Д.1				
1	2	3	4	5
15	Питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення	A	Постійна величина	0,5
16	Нормативно-грошова оцінка земельної ділянки (індексована), грн./м ²	Г _{оз}	Довідка управління Держкомзему в м. Хмельницькому від 30.08.10 року № 44449/01-16	138,88
17	Коефіцієнт забруднення земельної ділянки (при К _з < 1 приймається рівним 1,0)	К _з	$K_z = \frac{C_{zp} \Gamma_n}{T_{зи} I_n K_{роз}}$ формула 4 Методики...	1,0
18	Коефіцієнт небезпечності забруднюючої речовини	К _н	додаток 1 Методики ...	3
19	Коефіцієнт еколого-господарського значення земель	К _{ег}	додаток 2 Методики ...	1,0
20	Розмір шкоди, грн.	Р _ш	Р _ш =A Г _{оз} П _д К _з К _н К _{ег} формула 1 Методики...	1197,15

Подібний розрахунок проведено і для розміру шкоди від забруднення нікелем (рух.) земельної ділянки, що прилягає до шламонакопичувача підприємства, величина якого склала 17078 грн.

Одночасно розрахунок проведено і для розміру шкоди від забруднення цинком (рух.) земельної ділянки, що прилягає до шламонакопичувача підприємства в розмірі 22770 грн.

Загальний розмір відшкодування шкоди при одночасному забрудненні земельної ділянки нікелем (рух.), цинком (рух.), міддю (рух.) визначається

відповідно до п. 4.11 “Методики визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства”, затвердженої Наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки 27.10.1997 року за № 171. Загальний розмір відшкодування при одночасному забрудненні земельної ділянки декількома забруднюючими речовинами одним суб’єктом господарювання визначається за формулою:

$$P_{\text{ш.заг}} = P_{\text{ш.макс}} + 0,5 \cdot (P_{\text{ш1}} + P_{\text{ш2}} + \dots + P_{\text{шn}}),$$

де, $P_{\text{ш.заг}}$ - загальний розмір шкоди від забруднення земельної ділянки декількома забруднюючими речовинами, грн.;

$P_{\text{ш.макс}}$ – максимальний з усіх розрахованих окремо для кожної забруднюючої речовини розмірів шкоди від забруднення земельної ділянки, грн.;

$P_{\text{ш1}} + P_{\text{ш2}} + \dots + P_{\text{шn}}$ - розраховані розміри шкоди від забруднення земельної ділянки іншими забруднюючими речовинами, грн.

Підставляючи данні розрахунків визначаємо загальний розмір шкоди при одночасному забрудненні земельної ділянки нікелем, цинком, міддю:

$$P_{\text{ш.заг}} = P_{\text{ш.макс}} + 0,5 \cdot (P_{\text{ш1}} + P_{\text{ш2}} + \dots + P_{\text{шn}}) = 22770 + 0,5(22770 + 17078 + 1197) = 43292 \text{ грн}$$

Висновки до додатку Д

1. Розрахунки розміру шкоди від забруднення важкими металами земельної ділянки при виготовленні друкованих плат та гальваніки показують наскільки небезпечним для навколишнього середовища є наявність на підприємствах не утилізованих відходів, на які впливають атмосферні осадки.