



## Тяжелый металл

Промышленность всего мира переживает очередной этап преобразований, связанных с ужесточением экологических стандартов, — происходит всеобщий отказ от свинца. Эта тенденция станет общей для всех стран ЕС в 2015 г. Большинство ведущих корпораций ставят отказ от свинца в списки первоочередных задач. Россия также активно развивает технологии, которые помогут найти альтернативу применению свинца.

И все же глобальный переход на бессвинцовые технологии — задача пусть не очень далекого, но все же будущего. Опасность свинца для окружающей среды и здоровья человека парадоксальным образом сочетается с его исключительной значимостью для современной промышленности.

Особенно сложно ответить на призыв экологов к запрету использования свинца в электронной аппаратуре. По их мнению, размещение на полигонах (свалках) отслуживших свой срок изделий радиоэлектронной промышленности, содержащих свинец в припое, ухудшает экологическую ситуацию. В последние годы пайке бессвинцовыми припоями в производстве изделий микроэлектроники уделяют пристальное внимание специалисты, работающие в этой области.

### Свинцовая проблема

Первый оловянно-свинцовый припой был использован древними греками при производстве механизмов за 250 лет до н. э. В XX веке он стал широко использоваться в электронной промышленности, в частности, в технологии производства полупроводниковых изделий на сборочных операциях.

Свиней в процессе сборки в электронике используется в виде припойного сплава, покрытия печатной платы и покрытия компонентов. Наибольшее содержание свинца находится в паяном соединении, т. е. в припое.

Новое законодательство об охране окружающей среды — директива Совета Европы по экологической безопасности RoHS (Restriction of use of Certain Hazardous Substances) — стало причиной многих проблем для фирм,

занимающихся распайкой плат традиционными методами с использованием припоев, содержащих свинец (на европейском рынке свинец полностью запрещен к применению в большей части электронного оборудования с июля 2006 г.).

Почему акцентируется внимание только на свинце? Разве другие ингредиенты, входящие в состав отходов производств всех уровней, не ухудшают экологию? Начало процессу положил сенатор Эл Гор в 1992 г., представив в конгресс США законопроект, к которому прилагался обширный список подлежащих запрету «свинцовых» материалов и изделий. В него попала и продукция электронной промышленности, включая свинцовые припои и покрытия. Агентство по охране окружающей среды EPA (Environmental Protection Agency) провело инвентаризацию всех изделий, содержащих свинец, и составило список материалов, которые могут нанести существенный вред здоровью человека. В апреле 1993 г. в США был принят закон, в соответствии с которым подлежит обложению налогом каждый фунт свинца как в изделиях собственного производства, так и импортируемых.

Маховик перехода на пайку бессвинцовыми сплавами в мировой электронике уже запущен. Его невозможно остановить в отдельно взятой стране. И всем придется волей-неволей перейти на бессвинцовую технологию, несмотря на издержки и дополнительные капиталовложения.

Свинец представляет собой яд, накапливающийся на протяжении многих лет в тканях организма; 30% попадающего в организм человека свинца адсорбируется в кожных покровах, а 70% оседает в легких. Внешними симптомами отравления являются головные боли и боли в суставах, однако оно вызывает и скрытые, более серьезные последствия в виде поражений почек и нервной системы, бесплодия и врожденных пороков у потомства.

Установлены ПДК для свинца и его неорганических соединений: для атмосферного

воздуха - 0,001 мг/м<sup>3</sup>, для рабочей зоны - 0,01 мг/м для питьевой воды - 0,03 мг/дм.

Свинец очень фитотоксичен. Ионы свинца быстро теряют подвижность. Они прочнее, чем другие катионы, удерживаются гумусом почвы. Очень высокие концентрации свинца в почвах подавляют рост растений и вызывают болезнь, при которой нарушается образование хлорофилла в листьях и снижается активность фотосинтеза, — хлороз. Основная часть свинца задерживается в корнях растений.

Свинец относят к наиболее токсичным металлам, опасным даже в малых дозах. Объединенная комиссия ВОЗ по пищевому кодексу (Codex Alimentarius) включила его наряду с кадмием, мышьяком, медью, стронцием, цинком и железом в число компонентов, содержание которых строго контролируется при международной торговле продуктами питания.

### **Электроника и экология**

Сегодня ни одна отрасль народного хозяйства не обходится без использования микроэлектроники. Специалисты утверждают, что двумя самыми важными технологиями сверхавтоматизированного XXI века будут компьютеры («разум») и силовая электроника («мускулы»). Технология сборки изделий электроники, особенно силовых полупроводниковых приборов, является такой же важной проблемой, как и создание кристаллов. Здесь наиболее трудоемкими являются сборочные операции, от качества выполнения которых во многом зависит эксплуатационная надежность готовых изделий. На многих сборочных операциях широко используется пайка, составляющая более 25% общей трудоемкости сборочных операций.

Бессвинцовые припои значительно более безопасны. Максимально допустимые разовые концентрации загрязняющих веществ (ЗВ): для оксида олова (в пересчете на олово) ПДК в рабочей зоне — 2 мг/мг, в атмосферных выбросах — 0,02 мг/мч; для меди соответственно — 1 мг/м<sup>3</sup> и 0,002 мг/м<sup>3</sup>; для серебра ПДК в рабочей зоне — 1 г/мч, выброс в атмосферу не регламентируется.

Нами проведен сравнительный анализ применения припоев ПОС40 (содержит 40% олова и 60% свинца) и бессвинцового 95,5 Sn/4 Ag/0,5 Си, который показал экологическую

безопасность использования в производстве бессвинцовых припоев. При применении припоя, содержащего свинец, при тех же условиях организации рабочего места на участке пайки не удастся достичь допустимых уровней ПДК загрязняющих веществ как в рабочей зоне, так и на выбросе в атмосферу.

При использовании свинцовых припоев источником загрязнения атмосферы свинцом является операция пайки в производстве изделий микроэлектроники (дискретные полупроводниковые изделия, печатные платы и т. д.). Уменьшить концентрацию свинца в рабочей зоне и выбросы в атмосферу при пайке свинцовыми припоями возможно за счет установления специальных фильтров очистки.

В радиоэлектронной промышленности в последнее время много внимания уделяют не содержащим свинец сплавам, несмотря на то что соответствующие законоположения к этому не обязывают. Большинство компаний мотивируют это предстоящим появлением таких законопроектов, что приведет к созданию торговых барьеров и конкуренции между производителями электроники.

Некоторые японские компании уже выпускают электронные изделия с припоями, не содержащими свинец, и маркируют их изображением зеленого листа, чтобы показать, что они «дружественны по отношению к природе». По имеющимся сообщениям, эти изделия очень популярны и получают призы, хотя такая маркировка необязательно означает, что изделия совсем не содержат свинец, поскольку в некоторых из них используются луженые с применением свинца платы и компоненты с лужеными выводами. Это заставляет других мировых производителей начать исследование вопроса, как отказаться от использования свинца, чтобы не стать аутсайдерами рынка.

В паяльном дыме содержатся опасные частицы и газы: пары канифоли (абиетиновая кислота), формальдегид, изоцианаты (метилдиизоцианат и др.). Вдыхание паяльного дыма вызывает головокружение и головную боль, раздражение слизистой оболочки глаз и носоглотки, повышенную чувствительность к химикатам, хронический бронхит и одно из тяжелых заболеваний в этом ряду — профессиональную астму.

Согласно Постановлению Минтруда РФ от

31 марта 2003 г монтажники должны получать 0,5 л бесплатного молока, равноценных продуктов или специальных лечебно-профилактических напитков и витаминных препаратов в рабочую смену.

Свинец и другие тяжелые металлы на полигоне ТБО

Специалистам известно, что на городских свалках 48,1% свинца (по весу) приходится на аккумуляторные батареи и всего лишь 4,4% — на долю свинца, содержащегося в электронной аппаратуре. Судя по этим цифрам, в первую очередь следует решать проблему утилизации аккумуляторов, а неэлектронной аппаратуры. Проведенные в 1998 г. обследования показали, что из 139 проб, взятых в грунтовых водах вблизи 45 городских полигонов (свалок), не было зарегистрировано ни одного случая превышения норм содержания свинца.

Для контроля поступающих на полигон твердых бытовых отходов работает контрольно-пропускной пункт, в состав которого входят мастер-химик и эколог. Оценка отходов производится «на глаз» по объему, массе, составу и регистрируется в специальном журнале. Система регистрации отходов и их номенклатура аналогичны тем, что осуществляются в соответствии с директивой Совета Евросоюза № 1999/31/ЕС от 26 апреля 1999 г. За аналог классификационного каталога отходов принята система регистрации отходов, реализованная в проекте «Экологически чистый полигон захоронения ТБО для г. Москвы» (проект разработан при участии Агентства по охране окружающей среды Дании).

В отдельных случаях допускается размещение промышленных отходов совместно с бытовыми — это отдельные виды пластиков, вырубка резины, древесные отходы, лоскут хромовый, отходы пищевой промышленности, активированный уголь, кожаменители (см. табл. 1).

Эксплуатация полигона должна находиться под постоянным контролем инженеров-экологов. При необходимости проведения мониторинговых исследований подключаются специализированные организации. Отчеты с данными по контролю в любое время должны быть доступны соответствующим экологическим службам. Особенно строгое регулирование осуществляется по отношению к токсичным

промышленным отходам. Для этой цели сооружаются специальные полигоны по обезвреживанию, переработке и захоронению токсичных промышленных отходов.

Таблица 1. Состав твердых бытовых отходов

Состав ТБО	В % по массе
Пищевые и растительные отходы	35
Бумага, картон и т. п.	18
Черные металлы	4
Цветные металлы	0,7
Текстиль	5,3
Стекло	6,8
Пластмасса (высокой плотности)	2
Полимерная пленка	4
Кожа, резина	1,5
Дерево	1,5
Штукатурка	1,5
Кости	0,5
Полимерные материалы	6
Прочие отходы	13,2

К числу промышленных отходов, размещение которых на полигонах ТБО недопустимо, относятся отходы, содержащие ртуть, шестивалентный хром, кобальт, цинк, медь, никель, кадмий, свинец, бром, соли тяжелых металлов, а также некоторые неорганические (серная кислота и др.) и органические (фенол и др.) вещества.

По воздействию на состояние окружающей природной среды наиболее опасными являются фильтраты, формирующиеся в толще отходов при их взаимодействии с осадками и влагой, поступающей с отходами. Фильтрат — это высококонцентрированный водный раствор, содержащий многочисленные компоненты распада органических и минеральных токсичных загрязняющих веществ, в сотни и тысячи раз превышающие ПДК. Считается, что уровни загрязнения фильтратов в 5-20 раз превышают показатели, характерные для бытовых и промышленных (производственных) СТОЧНЫХ ВОД.

Загрязнению фильтратом особенно подвержены зоны активного водообмена, приуроченные к верхней части разрезов, и прежде всего грунтовые воды.

В течение 3—5 лет с начала эксплуатации секции складирования ТБО фильтрат находится в кислотной фазе и имеет очень высокое загрязнение органикой («молодой» фильтрат). После 3—5 лет эксплуатации секции складирования ТБО состав фильтрата изменяется благодаря анаэробному разложению органических кислот до метана. Фильтрат превращается в «старый» с медленно разлагаемыми гумусными органическими соединениями. При этом содержание тяжелых металлов существенно снижается. Они осаждаются в отходах в виде сульфидов, карбонатов и гидроксидов в метановой фазе.

С целью исключения попадания фильтрата в подземные воды осуществляются сбор и канализация фильтрата в пруд-испаритель (отстойник). Разлив фильтрата недопустим, несанкционированный сброс его категорически запрещен.

#### **Влияние полигона ТБО на состояние почвы и растений**

Наиболее распространенным критерием качества поверхностных, подземных вод и систем водоснабжения, которым пользуются исследователи и аналитические лаборатории, является ПДК вредных химических веществ в пробах воды. В тех случаях, когда нормативные значения ПДК отсутствуют, нормирование качества осуществляется по ориентировочным допустимым уровням (ОДУ) химических веществ в воде.

На полигоне ТБО в атмосферный воздух выделяются загрязняющие вещества в результате процессов их разложения, от мусоровозов и техники, работающей на полигоне, от прудов-испарителей. Качество воздуха в рабочей зоне оценивается по гигиеническим нормативам.

Почва и растения находятся во взаимосвязи с атмосферным воздухом и подземными водами. Вредные химические вещества, выделяемые в воздух на полигоне, рассеиваются и оседают на рельефе местности, с атмосферными осадками проникают в почву и в подземные воды, а затем поглощаются растениями через корневую систему.

Для определения степени загрязнения верхнего горизонта почвы в зоне, прилегающей к полигону ТБО, отбираются пробы почвы на глубине 20-40 см. Направление отбора проб

выбирается с учетом ближайшего населенного пункта. В месте отбора проб почвы используются образцы естественной растительности.

Перечень ингредиентов, предполагаемых для определения их концентрации в почве и растениях, представлен в табл. 2. В ней приведены сведения только о тех металлах, которые входят в состав припоев при сборке радиоэлектронной аппаратуры. При оценке воздействия анализируемого полигона ТБО на концентрацию загрязняющих веществ были отобраны 3 пробы почвы и 3 пробы растительных образцов. Место взятия проб было привязано к расположению скважин с территории, прилегающей к полигону (пробы № 1 и № 2), и в районе населенного пункта, расположенного на расстоянии 1,5 км от полигона ТБО (проба № 3).

**Таблица 2. Концентрация загрязняющих веществ в почве в районе полигон» ТБО**

Наименование ингредиентов	Концентрация мг/кг:		
	Проба № 1	Проба №2	Проба № 3
рН	7,54	7,67	7,36
Сера	4,83	3,83	2,33
Хлориды	28,0	28,0	28,0
Нитраты	2,44	1,73	12,4
Цинк	0,8	0,9	7,2
Кадмий	0,025	0,19	0,3
Железо (общ.)	1,0	1,6	3,5
Свинец	1,1	1,9	3,3
Медь	0,13	0,13	0,15
Хром (общ.)	0,6	0,6	0,92
Стронций	15,0	21,5	28,0
Ртуть	0,012	0,013	0,028

Результаты анализа показывают, что пробы почвы по содержанию тяжелых металлов и микроэлементов не превышают нормы ПДК. Их уровень не оказывает отрицательного влияния на состояние окружающей среды вокруг полигона ТБО.

Кислотность почвы (рН) в местах взятия проб (7,54; 7,61 и 7,36) свидетельствует о том, что близость полигона ТБО не влияет на смещение показателя кислотности почв в кислую или щелочную стороны.

Содержание в почве нитратов, ионов серы значительно ниже ПДК. Содержание в почве

хлоридов и железа, которые являются ингредиентами-индикаторами, в десятки (железо) и тысячи (хлориды) раз меньше, чем в фильтрате, что свидетельствует об отсутствии влияния полигона ТБО на почву.

Конечным пунктом миграции ионов металлов становятся ткани растений. Однозначно установлено, что в растениях накапливаются такие очень токсичные микроэлементы, как кадмий и ртуть. Кадмий выступает как антагонист цинка — элемента, необходимого растениям (без него нарушается нормальный обмен веществ, тормозится рост растения, прекращается образование семян).

Отравление растений тяжелыми металлами происходит также за счет выпадения металлов из атмосферы на поверхность листьев. И здесь свинец в числе наиболее токсичных элементов.

Проникновение тяжелых металлов через корневую систему зависит от их функций внутри растения. Те элементы, которые входят в состав жизненно необходимых соединений, поглощаются из почвы растениями избирательно. Содержание тяжелых металлов больше в корнях, затем идут стебли, листья и, наконец, семена, клубни, корнеплоды.

Разложение органических отходов на полигоне приводит к образованию биогаза — смеси метана, пахучих газов и углекислого газа. Количество образуемого газа при разложении ТБО с большим содержанием органики, по данным проекта «Экологически чистый полигон захоронения ТБО для г. Москвы», составляет Юл/кг влажных отходов. Практически удается собрать 10-40% от общего количества образуемого газа. Заметим, что использование газа полигона ТБО в промышленном масштабе требует больших затрат. (Для сравнения: согласно директиве ЕС газ на полигоне ТБО должен быть собран и утилизирован в целях получения энергии; если это окажется невыгодным, то биогаз должен собираться и сжигаться. Немецкие специалисты с помощью оригинального верхнего покрытия полигона очищают метан путем превращения его в углекислый газ.)

Утилизация узлов радиоэлектронной аппаратуры должна производиться на специализированных предприятиях. Поэтому проблема попадания в почву и подземные воды свинца из аппаратуры, содержащей данный

металл, является дискуссионной и требует дополнительных всесторонних исследований специалистов различного профиля совместно с экологами. Превышение ПДК свинца в окружающей среде связано в первую очередь с выбросом предприятий, выплавляющих свинец и производящих свинцовые припои, а также с выхлопными газами бензиновых автомобилей. Отравление растений тяжелыми металлами происходит за счет выпадения токсичных металлов из атмосферы на поверхность листьев. По этому признаку лидирующее положение занимают кадмий и свинец.

\* \* \*

**Свинцовая угроза** — результат неумеренного и недальновидного производства и использования свинца в течение минувших веков. Но сейчас на первый план выходит экологическая безопасность производств и технологических процессов, так что пришло время для тщательного анализа угроз окружающей среде. Безусловно, свинец еще долгое время не потеряет своего значения в промышленности, но если найдутся альтернативы, то ими необходимо воспользоваться.

В этом отношении наша страна предприняла ряд важных шагов. Положительные результаты по преодолению вредного воздействия свинца дало принятие

Федеральной программы «Охрана окружающей среды Российской Федерации от свинцового загрязнения и снижение его влияния на здоровье населения». Принят также Федеральный закон «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в РФ» от 22.03.2003 г., полностью запрещающий производство и оборот этилированного автомобильного бензина в РФ. Но это лишь начало пути...

### **Литература**

1. Медведев А.М. Бессвинцовые технологии монтажной пайки. Что нас ожидает?// Электронные компоненты. 2004. № П. С. 5-8.
2. Припои и покрытия для бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники/ Зенин В. В.,РягузовА.В., Бойко В.И., Гальцев В.П. Фоменко Ю.Л.,// Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5. С. 46-51.
3. Ивасик А., Коваль Ю. Бессвинцован

пайка диктует перемены// Радиоэлектронные компоненты. 2005. №3. С. 13-15.

4. Зенин В.В., Осенкое В.Н., Ригу-зов А. В. Экологические аспекты проблемы бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники// Технологии в электронной промышленности. 2005. №4. С. 81-83.

5. Шапиро Л. Внедрение европейской директивы RoSH//Электронные компоненты, 2006. № 1. С. 9-12.

6. Михайлова Г. Переход к бессвинцовому припою// Компоненты и технологии. 2004. № 4. С. 188-191.

7. Федеральный классификационный каталог отходов. Утвержден приказом Министерства природных ресурсов РФ № 768 от 02.12.2002.

8. Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления. СанПиН 2.1.7.1322-03. Минздрав РФ. М., 2003.

9. Дополнение к Федеральному классификационному каталогу отходов, Утверждено приказом МПР РФ №663 от 14.08.2003.

***В.Зенин***

**Источник:** Экология и жизнь.-2009.-№7-8.-  
С.108-113.