

Экономический эффект экологической безопасности гальванического производства

© 2020. А. А. Нестер¹, к. т. н., доцент,

А. А. Никитин¹, к. т. н., доцент, О. В. Романишина¹, к. т. н., доцент,

В. В. Мыслиборский¹, к. т. н., доцент, С. В. Атаев², к. т. н., доцент,

О. С. Тютюнник³, к. с.-х. н., доцент, Н. М. Гордий³, к. б. н., доцент,

¹Хмельницкий национальный университет,

29000, Украина, г. Хмельницкий, ул. Институтская, д. 11,

²Открытый международный университет развития человека «Украина»,

03115, Украина, г. Киев, ул. Львовская, д. 23,

³Каменец-Подольский национальный университет,

32301, Украина, г. Каменец-Подольский, ул. Огиенко, д. 61,

e-mail: nesteranatol111@gmail.com

Целью статьи является представление результатов исследования и проведённых испытаний для создания экологически безопасного оборудования. В работе изучены отдельные процессы регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением плотных осадков меди, выделение которых резко сокращает образование и хранение на территории предприятий отходов в виде шламов. Отмечено, что химическое корректирование травильных растворов приводит к образованию значительного количества сточных вод, в составе которых присутствуют тяжёлые металлы, которые отрицательно влияют на грунты, подземные воды, растительный мир и человека, как вершину пищевой цепи. Создание оборудования для регенерации использованных растворов с выделением металла в виде, пригодном для переплавки, становится важным элементом сбережения окружающей среды.

Представлена схема линии травления с отводом использованного раствора травления на регенерацию для восстановления рабочих показателей. Линия травления печатных плат, созданная на основе исследований, предусматривает повторное использование в технологическом процессе промывных вод для пополнения выведенного травильного раствора или после их восстановления и использования для промывки печатных плат. Для регенерации медно-щелочного раствора на основе CuCl_2 предложена установка непрерывного действия с использованием катода из нержавеющей стали или титана толщиной 3 мм и графитового анода толщиной 30 мм. Использование процесса с выделением меди плотными осадками позволяет облегчить снятие металла простыми механическими операциями и избежать сложной конструкции для изъятия меди в виде металлических порошков.

Ключевые слова: регенерация, шламы, травильный раствор, титан, катод, промывные воды.

Economic effect of environmental safety of galvanic production

© 2020. A. A. Nester¹

O. O. Nikitin¹ ORCID: 0000-0002-0842-3505¹ O. V. Romanishina¹ ORCID: 0000-0002-1276-6068¹

V. V. Mysliborskiy¹ ORCID: 0000-0003-2076-6604¹ S. V. Ataev² ORCID: 0000-0003-2029-1004²

O. S. Tyutyunnik³ ORCID: 0000-0001-9692-3755³ N. M. Gordiy³ ORCID: 0000-0001-7041-3028³

¹Khmelnytsky National University,

11, Institutskaya St., Khmelnytskyi, Ukraine, 29015,

²Open International University of Human Development "Ukraine",

23, Lvovskaya St., Kiev, Ukraine, 03115,

³Kamianets-Podilskyi National Ivan Ohienko University,

61, Ohienko St., Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 32301,

e-mail: nesteranatol111@gmail.com

Dumping and preserving used pickling solutions in the territory of enterprises leads to environmental pollution, requires significant costs for their neutralization at the enterprise and at treatment facilities at the production sites. The purpose of the article is to present the results of research and tests carried out to create environmentally friendly equipment. In this work, individual processes of regeneration of copper-ammonia pickling solutions with the production of dense copper precipitates, the release of which sharply reduce the formation and storage of waste in the form of sludge on

the territory of enterprises, are studied. It is noted that the chemical correction of pickling solutions leads to the formation of a significant amount of wastewater which contains heavy metals, negatively affecting soils, groundwater, flora and humans, as the top of the food chain. The creation of equipment for the recovery of used solutions with the release of metal in a form suitable for remelting is becoming an important element in saving the environment.

The research carried out made it possible to create promising equipment on its basis. The diagram of the etching line with the withdrawal of the used etching solution for regeneration to restore operating parameters is presented. The research-based etching line for printed circuit boards provides for the reuse of rinsing waters in the technological process to replenish the withdrawn pickling solution or after their recovery and use for rinsing the printed circuit boards. For the regeneration of a copper-alkaline solution based on CuCl_2 , a continuous-operation unit was proposed using a stainless steel or titanium cathode 3 mm thick and a graphite anode 30 mm thick. The use of a dense precipitation copper recovery process facilitates metal removal by simple mechanical operations and avoids the complex design for recovering copper in the form of metal powders. Separate dimensions of structural elements are given to ensure the operation of the regenerator of the used pickling solution.

Keywords: regeneration, sludge, pickling solution, titanium, cathode, wash water.

Гальваническое производство является одним из опаснейших источников загрязнения окружающей среды (ОС), главным образом, поверхностных и подземных вод, через образование большого объёма сточных вод (СВ), а также большого количества твёрдых отходов, особенно от реактивного способа обезвреживания СВ [1–3].

Анализ патентной и технической литературы показал, что решением проблемы отработанных растворов является переход на производственный процесс на базе замкнутого цикла в единой технологической операции [4–6].

Травильные характеристики растворов, в том числе и медно-аммиачных, снижаются по мере накопления в них стравленной меди, которая ведёт к ухудшению характеристик изготовленных печатных плат [6].

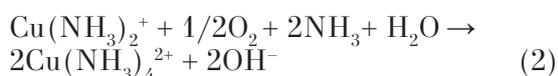
Возможность электрохимическим способом регенерировать свойства растворов на основе хлоридов железа и меди доказана работами зарубежных и отечественных исследователей [7–9].

В настоящее время внедрены в производство установки электрохимической регенерации растворов, которые исключают вредные сбросы и удаляют медь в виде порошка (что неудобно в эксплуатации) [6].

Методы регенерации, то есть возобновление рабочих характеристик травильных растворов, условно можно разделить на два: химический и электрохимический. Растворы на основе хлорной меди и медного купороса (щелочные) имеют возможность регенерации. Процесс травления в них можно выразить следующим уравнением (1):



Химическая регенерация может быть выражена уравнением (2):



При химическом способе регенерации необходимо постоянное удаление раствора из процесса. Это ведёт к затратам на нейтрализацию СВ и к потере меди.

Целью работы было исследовать процессы регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением плотных осадков меди для создания экологически безопасного оборудования.

Материалы и методы исследований

Наиболее экономически выгодным методом регенерации истощённых травильных растворов является электрохимический метод, при котором происходит одновременно добывание стравленной меди в чистом виде и возобновление травильных характеристик раствора. Ниже представлена типичная схема линии, которая используется в процессах производства плат. На представленной схеме показаны отдельные направления выхода СВ, которые выделяются при работе оборудования (рис. 1).

В представленной схеме отработанный раствор направляется на заводские очистные сооружения для последующей очистки, при которой остаток может быть сброшен в городскую канализацию (после достижения показателей, установленных городским водоканалом). После прохождения СВ очистных сооружений предприятия на его территории остаются шламы, которые наносят вред ОС государства, предприятия, населению [10–14].

Результаты и обсуждение

Для предложенной схемы регенерации отработанного травильного раствора в качестве рабочих электродов использовали только твёрдые электроды из платины и графита. С целью замены платины была исследована возможность использования титанового электрода. Масса образца титанового провода

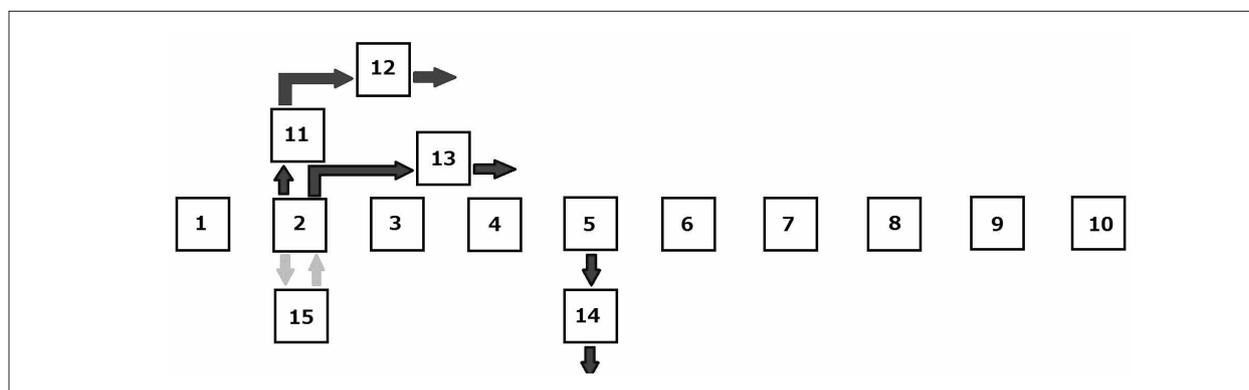


Рис. 1. Современная линия травления печатных плат с местами выхода сточных вод
 Fig. 1. Modern PCB pickling line with waste water outlets

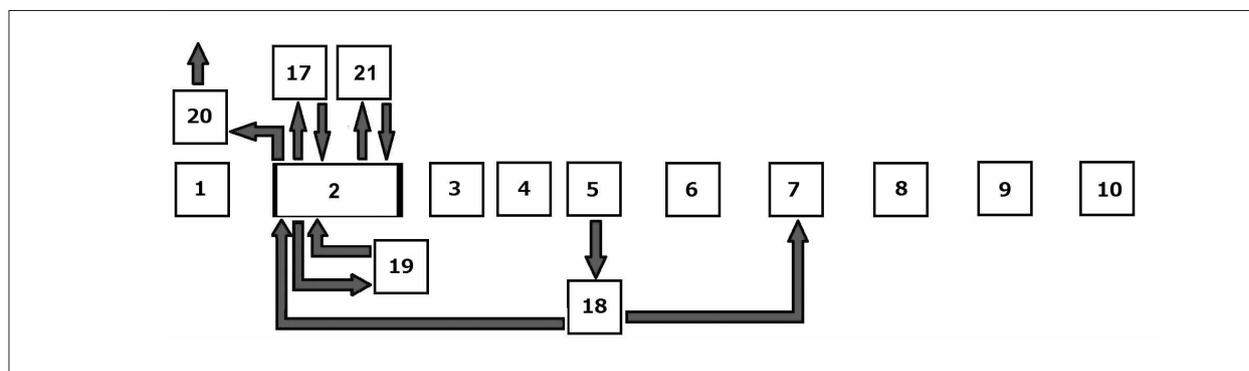


Рис. 2. Схема линии травления с отводом на регенерацию
 Fig. 2. Diagram of a line of etching printed circuit boards with a lead for regeneration

Условные обозначения для рисунков 1 и 2: 1 – модуль загрузки; 2 – травильный модуль; 3 – модуль освещения; 4 – обзорный модуль; 5 – 3-й модуль каскадной промывки; 6 – 2-й модуль каскадной промывки; 7 – 1-й модуль каскадной промывки; 8 – модуль горячей сушки; 9 – модуль холодной сушки; 10 – модуль выгрузки; 11 – очистные сооружения предприятия; 12 – очистные сооружения города; 13 – очистные сооружения (разведение); 14 – очистные сооружения предприятия; 15 – фильтрационные сооружения; 17 – регенератор травильного раствора; 18 – регенератор промывных вод; 19 – фильтрационная установка; 20 – очистные сооружения предприятия; 21 – установка нанесения покрытий (при необходимости)

Legend for Figures 1 and 2: 1 – module load; 2 – etching module; 3 – lighting module; 4 – overview module; 5 – the third module of cascading washing; 6 – a second module of cascade washing; 7 – the first module of cascading washing; 8 – module of hot drying; 9 – module of cold drying; 10 – module unloading; 11 – treatment facilities of the enterprise; 12 – city treatment facilities; 13 – treatment facilities (breeding); 14 – treatment facilities of the enterprise; 15 – filtration facilities; 17 – regenerator etching solution; 18 – regenerator of wash water; 19 – filtration unit; 20 – treatment plants of the enterprise; 21 – installation of coating (if necessary)

длиной 100 мм и диаметром 0,7 мм (0,2104 г) после 115 ч выдержки в травильном растворе не изменилась при взвешивании на аналитических весах. Это позволило использовать титановый электрод как рабочий.

Авторами предложена и исследована схема регенерации СВ от операций травления, промывки, с выделением металла (меди) в листовом виде для возможной переплавки на металлургическом предприятии. Схема линии травления с отводом на регенерацию части отработанного раствора и промывных вод представлена на рисунке 2.

Разработанная схема позволяет проводить регенерацию растворов в процессе травления и постоянной поддержки концентрации элементов, а значит, постоянную скорость травления плат. При этом идет выделение меди на титановых катодах (можно использовать в качестве металла при переплавке) [6, 9].

Исследование опытно-промышленной установки электрохимической регенерации травильных растворов проводили поиском рабочих режимов для разных концентраций. При постоянных скоростях потока (1–2 см/с) и температуре раствора +40 °С определяли выход

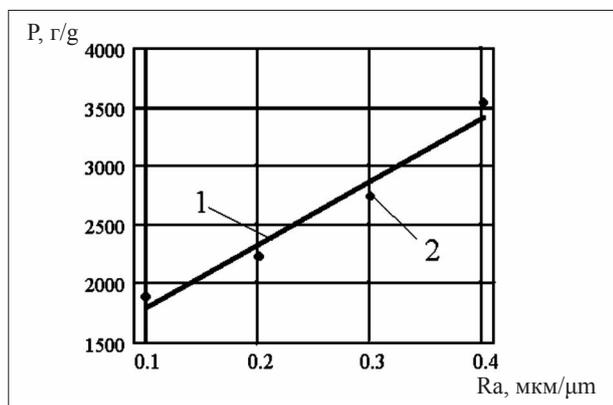


Рис. 3. Зависимость среднего значения усилия отрыва P от чистоты поверхности (несколько значений): 1 – аппроксимированное значение; 2 – экспериментальное значение
Fig. 3. Dependence of the average value of the breakout force P on the surface finish (several values): 1 – approximated value; 2 – experimental value

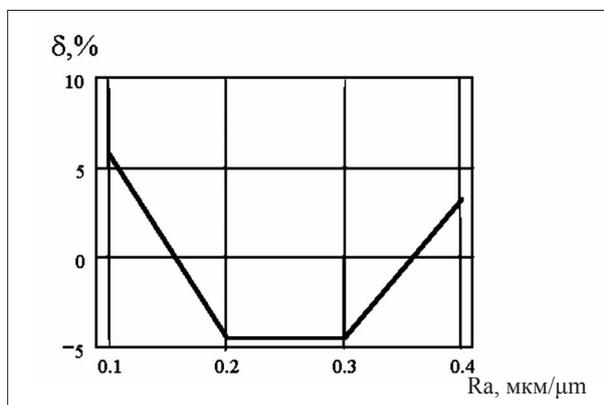


Рис. 4. Зависимость относительного отклонения δ , % от среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности
Fig. 4. Dependence of the relative deviation δ , % on the average value of the breakout force and surface cleanliness

по току плотного осадка меди в зависимости от плотности тока и предусматривали следующие требования: 1) стабильность травильных характеристик в процессе эксплуатации; 2) возможность электрохимической регенерации.

Выделенный в ходе регенерации (схема на рис. 2) металл может служить сырьём для металлургических заводов или использоваться непосредственно на заводах – изготовителях печатных плат для обеспечения процессов металлизации в гальванических ваннах, литья и тому подобное.

Отрыв выделенной меди осуществлялся при толщине осадка 1,5 мм динамометром ДШ-3м. Ширина отрываемой полосы составляла 25, длина – 150 мм. Для сохранения угла отрыва постоянным во время съёма осуществлялось передвижение динамометра по наклонной плоскости.

На рисунке 3 приведены данные измерений, полученные при осаждении меди на электроды из нержавеющей стали марки 08Х17ТМ. Осаждение проводилось при плотности тока на электродах в пределах 15–25 А/дм². Получение необходимой шероховатости поверхности достигалось механической обработкой. Измерение среднего арифметического значения шероховатости R_a электродов проводилось контактным способом профилометром модели 283.

По результатам измерений была построена зависимость силы отрыва меди от шероховатости поверхности электрода и зависимость относительного отклонения δ (в %) от аппроксимированного среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности, а также зависи-

мость усилия отрыва P от чистоты поверхности по сравнению между аппроксимированным и экспериментальным значениями (рис. 3–5). Из данных рисунков 3 и 5 видно, что отрыв металла осуществляется с тем меньшими усилиями, чем ниже шероховатость поверхности электрода.

В процессе постоянной работы регенераторов на поверхности электрода появляются зёрна медного порошка, которые увеличивают катодную поверхность и снижают плотность тока. Проведение работ по очистке или электрополирование электродов позволяет улучшить параметры процессов (увеличить выход по току), что подтверждается исследованиями.

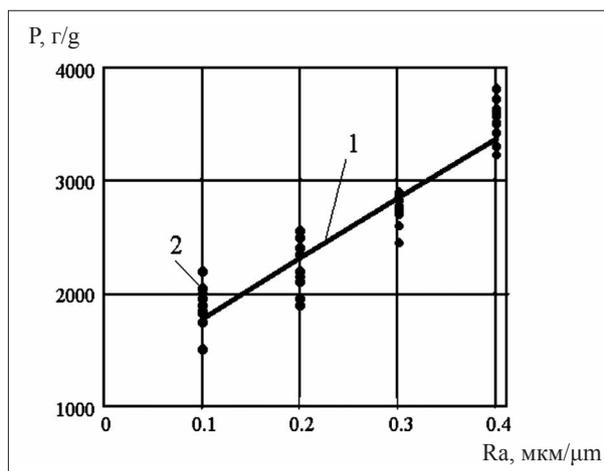


Рис. 5. Зависимость усилия отрыва P от чистоты поверхности: 1 – аппроксимированное значение; 2 – экспериментальное значение
Fig. 5. Breakaway force P versus surface cleanliness: 1 – approximated value; 2 – experimental value

Оценка качества осаждённой меди определялась проведением микроструктурных исследований. От осаждённой пластины отрезали две пластинки размером 10 × 10 мм и заливали эпоксидной смолой.

Микроструктуру исследовали на двух шлифах – продольном и поперечном, которые вырезаны из различных, наиболее характерных частей исследуемой пластины. Образцы, полученные в виде параллелепипедов размером 10 × 10 × 20 мм, удобны для последующей обработки и исследований. Поверхность микрошлифов подвергали ручной шлифовке шлифовальной шкуркой с постепенным переходом от бумаги с зернистостью от 125 до 20 мкм до микронной зернистости (от 28 до 3,5 мкм) для полного удаления рисок.

Полировку проводили механическим способом с использованием алмазных паст на полировочном металлическом диске, обтянутом фетром. Фетр смачивали тонким полировальным порошком оксида хрома. Для выявления полной картины микроструктуры образцы подвергали травлению. Перед травлением поверхность образцов обезжиривали спиртом, а затем погружали в реактив, который имел следующий

состав: перекись водорода (H_2O_2) и водный раствор аммиака (NH_3) на несколько минут.

Микроструктура осаждённой меди исследована на микроскопе марки МИМ-7. На рисунке 6 представлена микроструктура осаждённой меди (продольный разрез). Внешняя поверхность чистая, хорошо отмыта от остатков электролита и шлаков, не имеет налёта сульфатов меди. Не выявлено дендритных наростов грибовидной формы, а также крупных наростов пористой меди. На рисунке 7 показана микроструктура поверхности пластины (микрошлиф вырезан поперёк пластины), которая позволяет выявить поры, подавляющее большинство которых имеет каплевидную форму. Поры равномерно размещены на поверхности образца, их диаметр не превышает 10–20 мкм. Исследование микрошлифа, вырезанного в поперечном направлении медной пластины, позволило выявить наличие плотных слоёв. Первый слой образовался в начале зарождения зоны наращивания при высокой начальной плотности тока. Он имеет мелкозернистую структуру. Ширина этой зоны 12–14 мкм, размер зёрен не превышает 1–2 мкм.

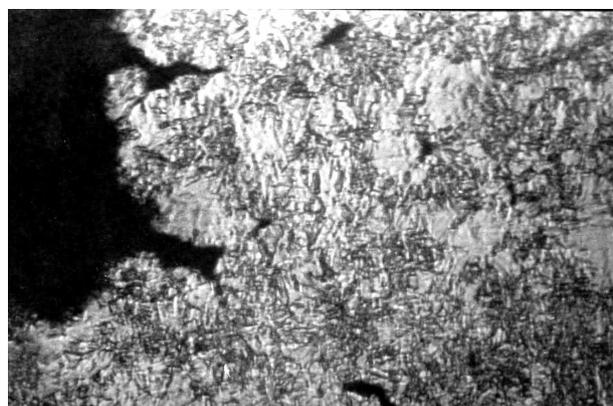


Рис. 6. Микроструктура осаждённой меди (продольный разрез), × 120

Fig. 6. Microstructure of deposited copper (longitudinal section), × 120

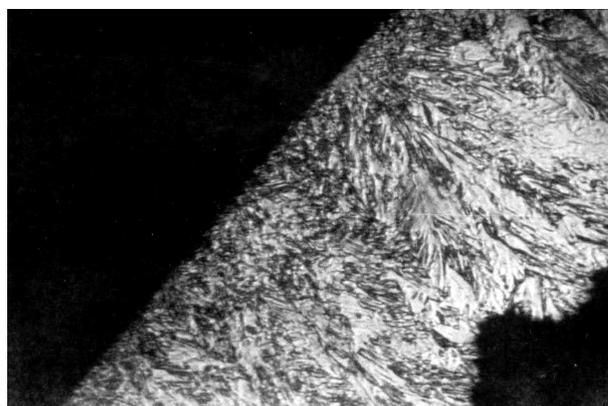


Рис. 7. Микроструктура осаждённой меди (поперечное сечение), × 120

Fig. 7. Deposited copper microstructure (cross section), × 120

Таблица 1 / Table 1

Состав компонентов после внедрения схем регенерации
Composition of components after implementation of regeneration schemes

Компонент / Component	Показатель / Index
Аммиачный комплекс двухлористой меди (по металлу) Ammonia complex of copper dichloride (for metal)	40–60
Аммоний хлористый / Ammonium chloride	50–100
Аммиак водный (25%) или жидкий синтетический Ammonia water (25%) or synthetic liquid	5–40
Кислота ортофосфорная / Orthophosphoric acid	20–30
pH раствора / Solution pH	8,2–8,4

Таблица 2 / Table 2

Влияние ширины А и числа катодов n на их высоту В_к
Influence of the width A and the number of cathodes n on their height H_c

А, дм	Высота катода, В _к / Cathode height, H _c							
	число катодов, n / number of cathodes, 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

Примечание: А – ширина катода, В_к – высота катода, дм; n – число катодов.
Note: A – cathode width, H_c – cathode height, dm; n is the number of cathodes.

Таблица 3 / Table 3

Результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама до/после удаления медных соединений
Results of calculating the total hazard index of sludge before/after removal of copper compounds

Группа веществ Group of substances	ПДК _г , мг/кг MPC _г , mg/kg	(S + C _г) _г , мг/кг (S + C _г) _г , mg/kg	R _г	R
Соединения меди Copper compounds	3	73,98/0,01	0,0405/300	0,7575/100
		21,15/0,03	0,141/100	

Второй слой состоит из столбчатых дендритов. Ветви дендритов имеют длину 7–8 мкм, а высота самих дендритов достигает 40–50 мкм. При большой толщине осадка происходит полное срастание дендритов. Слой столбчатых дендритов сохраняет компактность до достижения дендритами длины 30–35 мкм, после чего с ростом дендритов теряется плотность слоя. Это не препятствует использованию осаждённой меди в качестве электродов, или переплавку [6].

При экономическом обосновании необходимо учитывать цены на основные материалы технологического процесса и параметры установок, создающих возможность повторного использования водных растворов без сброса на очистные сооружения. При определении экономической целесообразности исходим из критерия минимального вреда ОС [15–17].

На основании испытания установки определены отдельные конструктивные и технологические элементы регенерации: 1) скорость протока раствора 2 см/с; 2) температура раствора 40 °С; 3) выход по току для меди за 3,5 ч не менее 64%; 4) межэлектродное расстояние d = 20 мм.

Для линии травления производительностью 14 м²/ч представлены соотношения влияния ширины катода А и их числа к высоте (табл. 2).

Изложенное выше свидетельствует о возможном выделении меди из сточных вод и пополнении возможностей для переплавки. При этом, по некоторым оценкам, общие расходы производства меди из вторичного сырья на 35–40% ниже, чем из первичного.

Обследования показали, что предприятия, которые занимаются изготовлением печатных плат, сбрасывают в сточные воды целый спектр металлов – медь, железо, никель, хром и т. д. Так, при годовой односменной работе линии травления печатных плат производительностью 14 м²/ч количество выделенного металла (меди) составит приблизительно 14 т, (\$44000 в долларовом эквиваленте).

Современные предприятия, которые в лучшее для производства время вырабатывали приблизительно 4 · 10³ м² плат, накопили на своей территории по 1000–3000 т и более в виде шламов, которые сохраняются в ёмкостях, полиэтиленовых мешках и попадают под действие атмосферных осадков.

Создание экологически безопасного оборудования позволяет достичь экономической эффективности от внедрения на сумму \$63000 для одной установки и уменьшить накопление опасных шламов.

При оценке опасности для ОС шлама-отходов производства плат используют выражение токсичности отходов, которое характеризуется предельно допустимой концентрацией (ПДК) веществ в почве и их содержанием в общей массе шлама [18]. Индекс опасности отдельного химического вещества определяется по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_g)_i}, \quad (3)$$

где K_i – индекс опасности; ПДК_i – ПДК в почве опасного химического вещества, которое содержится в отходах, мг/кг почвы; S –

коэффициент растворимости химического вещества в воде; C_g – содержание химического вещества в общей массе отходов, мг/кг; i – порядковый номер данного вещества.

Суммарный индекс опасности определяли по формуле:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (4)$$

где n – количество опасных химических веществ, которые удерживаются в шламе производства плат и гальваники.

Результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама до/и после удаления медных соединений на одном из предприятий Украины представлены в таблице 3. После удаления медных соединений из сточных вод (не преобразованных в шламы) суммарный индекс опасности шлама становится практически таким, который не несёт опасности (табл. 3).

Выводы

1. Созданное оборудование улучшает экологическую обстановку в районе расположения предприятия, о чём свидетельствуют результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама. Выделенная для переплавки медь приносит экономический эффект в размере \$63000.

2. Установка легко может быть подсоединена к действующему оборудованию или может работать автономно.

3. Регенерация травильного раствора позволит получать медь для последующей переплавки на металлургических предприятиях, металлургии плат.

References

1. Trifonova T.A., Podolets A.A., Selivanov O.G., Martsev A.A., Podolets A.A. Assessment of soil pollution in recreational areas of an industrial city with compounds of heavy metals and arsenic // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1

2. Mitryasova O., Pohrebennyk V., Selivanova A. Environmental risk of surface water resources degradation // *Water Supply and Wastewater Removal, Politechnika Lubelska*. 2018. P. 152–162 (in Polish).

3. Makisha N., Yunchina M. Methods and solutions for galvanic waste water treatment // *Moscow state University of civil engineering: Russia International science conference on smart city, spbwosce. Sankt-Petersburg*, 2016. P. 121–128 (in Russian).

4. Oliveira A.D., Bocio A., Beltramini Trevilato T.M., Magosso Takayanagui A.M., Domingo J.L., Segura-Muñoz S.I.

Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant // *Environ Sci Pollut Res*. 2007. No. 14. P. 483–489 (in German).

5. Petryk A., Chop 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 // *Ecology and environmental protection: 18th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2018*. P. 921–928 (in Bulgarian).

6. Nester A.A. Wastewater treatment for PCB production. Khmelnytsky: Khmelnytsky National University, 2016. 219 p. (in Ukrainian).

7. Cui J., Zhang L., Mater J.H. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: review // *Central European Journal*. 2008. No. 158. P. 228–256 [Internet recourse] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002161?via%3Dihub> (Accessed: 4.09.2020) (in Czech).

8. Nester A.A., Drapak G.M. Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2008. V. 17. No. 3A. P. 423–426 (in Polish).

9. Nester A.A., Evgrashkina G.P. Forecast of pollution of machine-building enterprise by sludges at manufacture of boards and electroplating // *Izvestiya Tulkogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2017. V. 6. P. 193–200 (in Russian)

10. Liu Y., Lam M.C., Fang H.H.P. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge // *Water Sci Technol*. 2001. V. 43. P. 59–66. doi: 10.2166/wst.2001.0340

11. Pashayan A.A., Karmanov D.A. Disposal of galvanic effluents without formation of galvanic slums // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2018. V. 22. No. 12. P. 19–21 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-12-19-21

12. Bloomberg M., Paulson H., Steyer T. Risky business: the economic risks of climate change in the United States [Internet resource] <http://riskybusiness.org/> (Accessed: 26.06.2014).

13. Klachkin V.N., Shirkunova K.S., Bart A.D. Analysis of stability of chemical composition of waste water in the production of printed circuit boards // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2019. V. 23. No. 5. P. 47–51 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-5-47-51

14. Dorokhina E.Y., Harchenko S.G. Economics of closed cycles: problems and ways of development // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2017. V. 21. No. 3. P. 50–55 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2017-3-50-55

15. Alekhya M., Divya N., Jyothirmai G., Reddy K. Secured landfills for disposal of municipal solid waste // *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2013. V. 1. No. 1. P. 368–373.

16. Bates B.C., Kundzewicz Z.W., Wu S., Palutikof J.P. Climate change and water // *Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland*, 2008. 210 p.

17. Magalhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A., Kinetic study of immobilization of galvanic sludge in clay based matrix // *J. Hazard. Mater*. 2005. V. B121. P. 69–78.

18. Manual P 2.1.10.1920-04. Guidelines for assessing public health risks from exposure to chemicals polluting the environment. Moskva: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 144 p. (in Russian).