

**Башева Т.С.**

**Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
г. Макеевка**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ СУЩЕСТВУЮЩИХ В УКРАИНЕ СПОСОБОВ ОБРАЩЕНИЯ С СЕРНОКИСЛЫМИ ОТХОДАМИ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ**

*Обоснован выбор показателей, характеризующих экологическую значимость способов обращения с отходами. Впервые проведен анализ применяемых в Украине технологических схем обращения с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей на основании показателя экологической значимости технологий обращения с отходами.*

### ***Введение***

Низкий технологический уровень промышленности выдвинул Украину в число стран с наиболее высокими абсолютными объемами образования отходов. Не лучшее положение и с влиянием отходов на окружающую среду. Опасные отходы, по неполным подсчетам, образуются на 2500 предприятиях, расположенных во всех регионах Украины (особенно большая концентрация этих предприятий в Днепропетровско-Криворожском и Донецко-Приазовском регионах). Деятельность правительства и общества в целом, касающаяся решения проблемы опасных отходов, даже в условиях общего падения промышленно-производственных мощностей в Украине не дала ощутимого эффекта в сфере экологии, не привела к заметному уменьшению их негативного влияния на окружающую среду. Причины этого связаны как с отношением к природоохранной деятельности (финансирование по остаточному принципу), так и с политикой выбора приоритетов, где главное внимание (в планах, программах, отчетах) сосредотачивалось на дешевизне мероприятий и объемах (в тоннах) их выполнения. Исходя из этих критериев, перерабатывались в первую очередь многотоннажные отходы, то есть отходы преимущественно малотоксичные или нейтральные (инертные). Ситуация усугубляется отсутствием критериев и методик, по которым можно было бы оценивать экологическую значимость технологий утилизации, реутилизации, обезвреживания или иного обращения с отходами. По этим причинам экологический эффект переработки отходов оказался незначительным.

### ***Цель работы***

Анализ применяемых в Украине схем обращения с отработанным аккумуляторным электролитом на основании показателя экологической значимости технологии утилизации отходов.

### ***Постановка проблемы***

Отходы являются одним из наиболее значительных экологически опасных факторов загрязнения окружающей среды. Проблеме повышения экологической безопасности при обращении с токсичными отходами посвящены научные работы ученых А.М. Касимова, В.С. Волошина, М.Е. Краснянского, Г.М. Кочетова, С.П. Высоцкого, М.Д. Гомели и др. Существующий уровень утилизации отходов вторичных ресурсов, снижения токсичности остаточных отходов и их негативного влияния на окружающую среду путем превращения не влияет на улучшение состояния окружающей среды. Разрыв между объемами накопления отходов и объемами их утилизации и обезвреживания углубляет экологический кризис.

В настоящее время нет типовой методики, по которой можно было бы оценивать экологическую значимость технологии утилизации, реутилизации, обезвреживания или иного обращения с отходами. Основным критерием, характеризующим отходы, а также снижение

токсичности остаточных отходов при оценке способов их обезвреживания, является «класс опасности», определяемый в соответствии с индексом токсичности. Согласно «Гигиеническим требованиям относительно обращения с промышленными отходами и определения их класса опасности для здоровья населения» [1] промышленные отходы, для которых разработана и внедрена технология утилизации, обезвреживания или обработки, приводящая к устранению или значительному уменьшению негативного влияния отходов на биоценоз объектов окружающей среды, в первую очередь на почву, следует определять класс опасности отходов — по LD<sub>50</sub> в соответствии с формулами 1 и 2.

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})}{(S + 0,1 \cdot F + C_g)_i}; \quad (1)$$

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + 0,1 \cdot F + C_g)_i}, \quad (2)$$

где  $K_i$  — индекс токсичности каждого химического ингредиента, который входит в состав отхода, величину  $K_i$  округляют до первого знака после запятой;

$\lg(LD_{50})$  — логарифм средней смертельной дозы химического ингредиента при введении в желудок;

$S$  — коэффициент, который отображает растворимость химического ингредиента в воде (растворимость химического ингредиента в воде в граммах на 100 г воды при температуре не выше 25°C делят на 100 и получают безразмерный коэффициент  $S$ , который в большинстве случаев находится в интервале от 0 до 1);

$F$  — коэффициент летучести химического ингредиента (определяют давление насыщенного пара в мм рт. ст. ингредиентов отхода при температуре 25°C, которые имеют температуру кипения при 760 мм рт. ст. не выше 80°C; полученную величину делят на 760 и получают безразмерную величину  $F$ , которая находится в интервале от 0 до 1);

$C_g$  — количество данного ингредиента в общей массе отхода,  $m/m$ ;

$ПДК_i$  — предельно-допустимая концентрация токсичного химического вещества в почве, которая содержится в отходе.

Таким образом, первым и обязательным показателем, характеризующим образующиеся отходы, и как следствие, технологию утилизации данного отхода, является индекс токсичности ( $K_i$ ).

Одной из самых радикальных мер защиты окружающей среды в данном случае является разработка и внедрение систем переработки промышленных и бытовых отходов, которые рассматриваются как вторичные материальные ресурсы, то есть малоотходных (безотходных) технологий и замкнутых циклов. Безотходная технология — технология, подразумевающая наиболее рациональное использование природных ресурсов и обеспечивающая защиту окружающей среды.

О важности вторичного использования ресурсов свидетельствует не уменьшающийся рост расходов на получение первичного сырья для промышленного производства. В последнее время к этим факторам добавляется проблема ресурсной зависимости Украины от внешних источников многих видов сырья. Таким образом, согласно Постановлению Верховной Рады Украины «Об основных направлениях государственной политики Украины в сфере охраны окружающей среды, использования природных ресурсов и обеспечения экологической безопасности» [2] главным заданием на ближайшую перспективу является предотвращение увеличения уровня загрязнения и истощения природных объектов путем технического перевооружения производственного комплекса на основе внедрения новейших научных достижений, ресурсосберегающих технологий, безотходных и экологически безопасных технологических процессов, решения проблем обезвреживания и использования всех видов отходов.

Учитывая это, блок целей экологического аспекта относительно сернокислых аккумуляторных отходов предусматривает разработку мероприятий по:

- сведению к минимуму объемов отходов в результате технико-технологической реконструкции производств;
- более полное извлечение ценных компонентов из отходов;
- снижение токсичности остаточных отходов и их негативного влияния на окружающую среду.

Следовательно, процесс утилизации отходов аккумуляторных батарей целесообразно заменить на процесс реутилизации или рециклинга. Реутилизация — получение из использованной продукции путём переработки новой продукции того же типа (например, получение бумаги из макулатуры, металла из металлолома, серной кислоты аккумуляторной из сернокислых отходов электролита и др.).

В мире наиболее высокий уровень рециклирования наблюдается по таким ресурсам как бумага — 60%, стекло — 50%, металл — 50% (чаще алюминий и пр.) и пластик — 55%. Наиболее развита система сбора и утилизации отходов в Германии, Дании, Нидерландах, Швеции [3]. Под давлением экономических факторов роль реутилизации возрастает. Соответствующие законы приняты в Австрии, Франции и Бельгии. Там планируется довести уровень рециклинга металлов до 80%, бумаги и пластика — до 60-70%. Устав немецкого экологического знака «Blue Angel» включает рециклируемость продукции обязательным пунктом в процедуру оценки.

Чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды, страны ЕС с 01.07.2003 г. стимулируют производителей к изготовлению автомобилей из материалов, подлежащих рециклингу. В результате на 1 января 2006 года коэффициент повторного использования и переработки компонентов и материалов, содержащихся в одном, вышедшем из эксплуатации автомобиле, составлял 80 % от его массы. А в перспективе на 1 января 2015 года этот коэффициент должен составлять 90 % [4].

В 1991 году было опубликовано Распоряжение правительства США № 12780, согласно которому правительственные агентства (в совокупности агентства — это крупнейший покупатель страны) начали покупать продукцию, изготовленную из рециклированных материалов, и приобщать поставщиков к участию в программах утилизации отходов [5].

Таким образом, для характеристики технологических схем обращения с отходами недостаточно одного индекса токсичности. Необходимо учитывать коэффициент безотходности, который характеризует полноту использования полезных веществ отходов. В литературе при описании данного показателя встречаются выражения «критерий безотходности», «индекс безотходности».

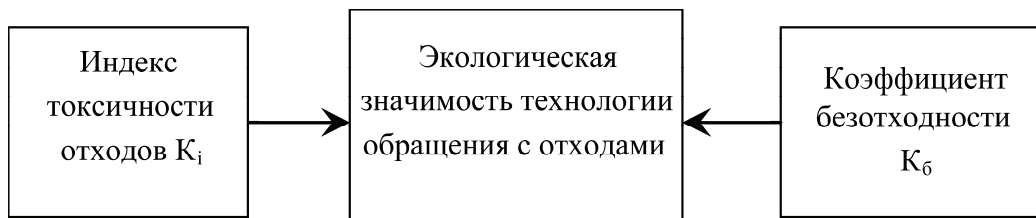


Рис. 1. Показатели, характеризующие экологическую значимость технологии обращения с отходами

К концепции безотходной технологии существует два подхода. Один основан на законе сохранения вещества, в соответствии с которым сырье (материя) всегда может быть преобразовано в ту или иную продукцию. Следовательно, можно создать такой технологический цикл, в котором все экологически опасные вещества будут преобразовываться в безопасный продукт или исходное сырье. Согласно другому, полностью безотходную технологию нельзя создать ни практически, ни теоретически (подобно тому как энергию

нельзя полностью перевести в полезную работу в соответствии со вторым законом термодинамики, так и сырье невозможно полностью перевести в полезный экологически безопасный продукт). Другими словами, полностью безотходная технология — идеальная система, к которой должен стремиться всякий реальный технологический цикл, и чем больше будет это приближение, тем меньшим будет экологически опасный след.

В этом отношении более реальной является так называемая малоотходная технология — совокупность последовательных операций, при которых вредное воздействие на окружающую среду доведено до санитарно-гигиенических норм и соответствующих предельно допустимых концентраций.

Таким образом, приняв, что полностью безотходная технология — это идеальная модель производства, можно утверждать, что и малоотходная технология требует определенных корректирующих коэффициентов, оценивающих степень их приближения к безотходной.

В общем понимании коэффициент безотходности ( $K_6$ ) — это отношение количества (доли, %) полезных веществ, извлекаемых из перерабатываемого отхода, ко всему его количеству [6].

$$K_6 = \frac{M_{\Pi}}{M_0}, \quad (3)$$

где  $M_{\Pi}$  — количество (доля) полезных веществ, извлекаемых из утилизируемого отхода,  $m$ ;

$M_0$  — общая масса перерабатываемого отхода,  $m$ .

По коэффициенту безотходности технологические процессы разделяют на три категории и для химических производств имеют следующие значения: безотходные ( $K_6 \geq 0,97$ ), малоотходные ( $0,80-0,95 < K_6 < 0,95-0,97$ ) и рядовые ( $K_6 \leq 0,80$ ).

Следовательно, интегрированным показателем экологической безопасности при обращении с отходами является показатель экологической значимости технологии, учитывающий абсолютные значения индекса токсичности и коэффициента безотходности (рис. 1).

Критерий экологичности, разработанный В. Ремезом и А. Шубиным для химических процессов и удельного образования отходов и уточненный О.Г. Феоктистовой [7], наиболее полно характеризует экологическую значимость технологии обращения с отходами:

$$K_{\text{эк}} = \sum_{i=1}^n q_{\text{ж}i} \frac{C_{\text{ж}i}}{\text{ПДК}_{\text{ж}i}} + \sum_{i=1}^n q_{\text{т}i} \frac{C_{\text{т}i}}{\text{ПДК}_{\text{т}i}} + \sum_{i=1}^n q_{\text{г}i} \frac{C_{\text{г}i}}{\text{ПДК}_{\text{г}i}}, \quad (4)$$

где  $q_{\text{ж}i}$ ,  $q_{\text{т}i}$ ,  $q_{\text{г}i}$  — удельные массы  $i$ -го токсичного компонента в жидких, газообразных и твердых отходах,  $m/m$  продукта;

$C_{\text{ж}i}$ ,  $C_{\text{т}i}$ ,  $C_{\text{г}i}$  — концентрации  $i$ -го компонента в жидких, твердых и газообразных отходах,  $mg/m^3$ ;

$\text{ПДК}_{\text{ж}i}$  и  $\text{ПДК}_{\text{г}i}$  — предельно допустимые концентрации  $i$ -го компонента в воде водоемов и в воздухе населенных мест,  $mg/m^3$ .

Данный критерий характеризует количество поступающих в окружающую среду отходов и не имеющих дальнейшего применения, а также учитывает токсические характеристики образующихся отходов путем отношения концентрации компонентов, входящих в состав отходов, к их предельно допустимым концентрациям. Критерий разработан для химических технологий производства продуктов. Очевидно, что у абсолютно «чистой» технологии критерий экологичности должен быть равен нулю [91].

Однако данный интегральный показатель, включающий в себя и индекс токсичности  $K_i$ , и коэффициент безотходности  $K_6$  (рис.1), не вполне адекватно учитывает токсичность образующихся отходов, определяя их из выражения  $K_i = \sum \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}$  в отличие от официально

принятой методики, которая определяет данный показатель на основании  $LD_{50}$  (формулы 1 и 2). Следовательно, наиболее адекватно дифференцировать процесс анализа экологической значимости технологии обращения с отходами на составляющие:

- определение уровня токсичности образовавшихся отходов по классу опасности через определения индексов токсичности;
- определение количества отходов, имеющих дальнейшее применение по отношению к общему объему отходов.

### Результаты исследований

В виду широкого использования свинцово-кислотных аккумуляторов проблемой обезвреживания отработавших свой ресурс аккумуляторов занимаются организации многих стран мира. Проблемой утилизации и обезвреживания отходов свинцово-кислотных аккумуляторов в Украине занимались такие ученые, как В.О. Дзензерский, А.И. Сердюк, в России — З.И. Вайсгант. При этом следует отметить, что в основном работы посвящены решению проблемы утилизации свинецсодержащих компонентов аккумуляторных батарей, вопросы обезвреживания сернокислого электролита раскрыты недостаточно.

В настоящее время в Украине в сфере обращения с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей широкое применение получили схемы (схемы № 1, № 2, № 3 на рис. 2), имеющие различный уровень экологической значимости.

Схема 1



Схема 2

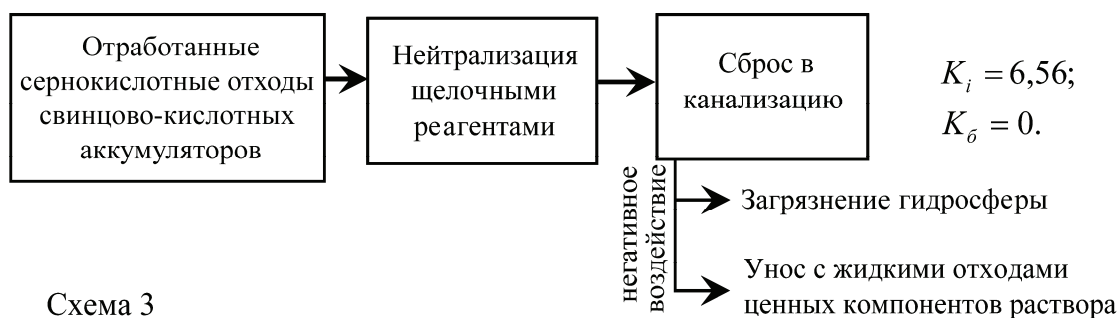


Схема 3

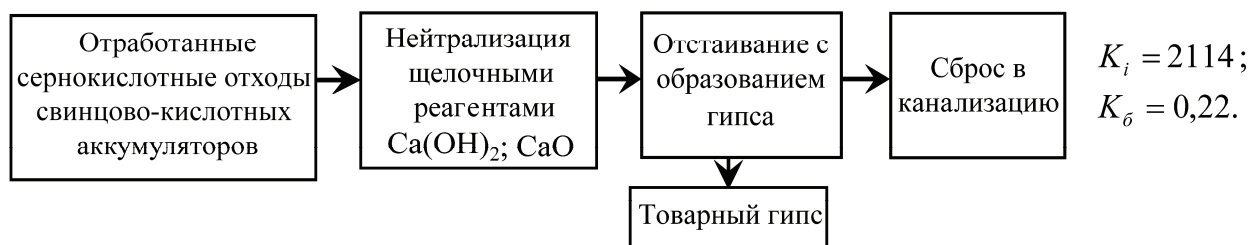


Рис. 2. Оценка существующих схем обращения с сернокислыми отходами СКА с точки зрения экологической безопасности

Как показали проведенные нами исследования, наибольшее распространение получила схема № 1, имеющая экодеструктивную направленность: отходы электролита ( $K_i = 4,39$  —

3 класс опасности), которые представляют собой 18-34% раствор серной кислоты, содержащий в своем составе примеси металлов, попадают на промплощадку или поверхность грунта. Качественная и количественная характеристика отходов, а также величина индекса токсичности приведены в таблице 1. Расчеты проведены согласно [1] по формулам 1 и 2.

Таблица 1  
Индекс токсичности сернокислых отходов аккумуляторных батарей  $K_i$

№ п/п	Вещество	Количество вещества в отходе, $C_i^n, m/m$	Класс опасности	ПДКв, мг/кг	Индекс токсичности сернокислых отходов АБ, $K_i$
				LD <sub>50</sub> , мг/кг	
1	Кислота серная	0,34	-	160	5,33
2	Свинца сульфат	0,016-0,2	I	282	12,25
3	Железа сульфат	0,0006	-	533	4544,5
4	Меди сульфат	$1,5 \cdot 10^{-5}$	II	43	$11 \cdot 10^4$
5	Марганца сульфат	$0,15 \cdot 10^{-5}$	-	64	$12 \cdot 10^5$
Суммарный индекс токсичности, $K_\Sigma$		4,39 (умеренно опасные)			

*Примечание:* в России сернокислые отходы аккумуляторных батарей относятся ко 2 классу опасности (высоко опасные).

На законодательном уровне в Украине утвержден метод нейтрализации отработанного аккумуляторного электролита щелочными реагентами (схема № 2), который и получил в настоящее время наибольшее распространение. Согласно данной схеме отходы аккумуляторного электролита, образующиеся на промышленных предприятиях, нейтрализуются щелочью и сливаются в горканализацию ( $K_i = 6,32$  — 3 класс опасности), что регламентируется «Инструкцией по обращению с отходами», утверждаемой областным управлением экологии и природных ресурсов.

Таблица 2  
Индекс токсичности сернокислых отходов аккумуляторных батарей  $K_i$  при применении схемы № 2

№ п/п	Вещество	Количество вещества в отходах, $C_i^n, m/m$	Класс опасности	ПДКв, мг/кг	Индекс токсичности сернокислых отходов АБ, $K_i$
				LD <sub>50</sub> , мг/кг	
1	Кальция сульфат	0,47	4	3,778	8,56
2	Свинца гидроокись	0,16	1	234	17,67
3	Железа гидроокись	$8,24 \cdot 10^{-4}$	3	экв. 5000	4467,36
4	Меди гидроокись	$1,66 \cdot 10^{-5}$	2	273	$14,68 \cdot 10^{-4}$
5	Марганца гидроокись	$6,8 \cdot 10^{-7}$	1	550	$4 \cdot 10^{-4}$
Суммарный индекс токсичности, $K_\Sigma$		6,56			

Следует отметить, что при нейтрализации избытком щелочи отходов электролита сульфат свинца полностью переходит в гидроксид. Согласно индексу токсичности образующиеся отходы относятся к 3 классу опасности. Основными загрязняющими компонентами являются гидроксид свинца 1 класса опасности и сульфат кальция, который малотоксичен, но образуется в большом количестве.

Для реализации положений, изложенных в законодательных актах, в настоящее время в Украине создана сеть приемных пунктов по сбору АБ в городах: Киев, Днепропетровск, Житомир, Симферополь, Львов, Луганск, Полтава, Одесса, Харьков. Основными по переработке ХИТ в Украине являются предприятия Днепропетровского ЗАТ «ИСТА-Центр», ЗАО «Свинец» г. Константиновка Донецкой области, Харьковский аккумуляторный завод «Владар». Анализ технологических процессов перечисленных предприятий показал, что основной задачей является переработка свинецсодержащих компонентов АБ с извлечением свинца, а переработке, утилизации и реутилизации аккумуляторного электролита не уделяется должного внимания. Основным применяемым на предприятиях способом обращения с сернокислыми отходами является, в ряде случаев, нейтрализация с получением полуводного технического гипса (схема № 3) или сульфата натрия, который используется в стекольной промышленности или для производства моющих средств, при нейтрализации карбонатом натрия. В работах ученых описаны также способы утилизации отработанного электролита СКА путем нейтрализации: конвертерным шламом при массовом соотношении (0,65-0,95):1, при этом в стеклообразную вязкую массу, образовавшуюся при перемешивании, добавляют в качестве вяжущего вещества гранулированный доменный шлак при массовом соотношении (0,65-0,95):1:(0,10-0,20); смесью анодной и катодной паст лома аккумуляторов, взятых в количествах, обеспечивающих достижение значения рН в жидкой фазе не ниже 4,8-5,0, с последующим повышением рН до 7,8-8,2 известняком; известковым молоком, которое легче дозируется чем известь и полностью осаждает двухвалентное железо в отличие от известняка, при этом получают товарный продукт — гипс; аммиачной водой; отработанным содовым раствором цеха вакуум-карбонатной сероочистки коксохимического завода, при этом количество содового раствора определяется в соответствии с реакцией нейтрализации электролита серной кислоты с добавлением еще 5% весовых; металлы, которые содержатся в нейтральном растворе, осаждаются добавлением к нему 2% раствора сульфида натрия в соотношении 2:1. При использовании всех перечисленных методов происходит нейтрализация аккумуляторной серной кислоты. Согласно описанию технологического процесса [8] из 10000 т. сернокислого электролита получается 2150 тонн товарного полуводного гипса ( $K_6 = 22\%$ ).

Таблица 3

Индекс токсичности отходов, которые образуются  $K_i$   
при реализации схемы № 3

№ п/п	Вещество	Количество вещества в отходе, $C_i^H, m/m$	Класс опасности	ПДКв, мг/кг	Индекс токсичности отходов АБ, $K_i$
				LD <sub>50</sub> , мг/кг	
1	Кальция гидроксид	$13,39 \cdot 10^{-4}$	4	экв.>5000	2821,5
2	Кальция сульфат	$6,7 \cdot 10^{-4}$	4	экв.>5000	5638
Суммарный индекс токсичности, $K_\Sigma$		2114			

Согласно полученным результатам расчета индекса токсичности можно сделать следующие выводы: отходы являются малоопасными, так как индекс токсичности значительно больше 10, и не представляют угрозы окружающей среде при сбросе в канализационную сеть.

### **Выводы**

Оценив экологическую значимость применяемых в настоящее время способов обращения с сернокислыми отходами с использованием формул (1-3), можно сделать вывод, что применяемые в Украине технологические схемы (№ 2 и № 3) понижают токсичность отхода, но являются «рядовыми» согласно классификации технологий по коэффициенту безотходности, так как  $K_6 < 80$  %. Недостатками перечисленных способов утилизации являются образование жидких отходов, содержащих тяжелые металлы, а также при нейтрализации теряется дорогой продукт — серная кислота, которая могла бы быть повторно использована. При этом для всех процессов нейтрализации необходимо приобретение щелочных реагентов (известковое молоко, известняк, аммиачная вода и др.), их транспортировка, хранение, правильная организация их применения.

### **Список литературы**

1. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. — К.: УНГЦ, МОЗ України, 1999. — 23 с.
2. Про Основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки. Постанова Верховної Ради України від 5 березня 1998 року № 188/98-ВР // Відомості Верховної Ради. — 1998. — № 38-39. — 248 с.
3. Rose C.M. Design for Environment: A Method for Formulating Product End-of-Life Strategies, Ph. D. dissertation / C.M. Rose. — Stanford University, 2000. — 344 p.
4. Гридэл Т.Е. Промышленная экология: учеб. пособие [для вузов]; пер. с англ. под ред. проф. Э. В. Гирусова / Т. Е. Гридэл, Б. Р. Алленби. — М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004. — 527 с. — (Серия «Зарубежный учебник»).
5. U. S. Environmental Protection Agency, LCA101 [Електронний ресурс] // Cincinnati, OH. — 2000. — Режим доступу: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/lcal01.htm>.
6. Расчет критерия экологичности для технологии электролитического процесса хромирования / В.Т. Фомичев, А.В. Савченко, Е.В. Москвичева, Г.П. Губаревич // Город, экология, строительство. — Волгоград: Изд-во ВолгГАСА, 1999. — С. 68-70.
7. Феоктистова О.Г. Теоретические основы повышения эффективности управления системой экологической безопасности при техническом обслуживании и ремонте авиационной техники: дис. доктора техн. наук: 05.22.14 / Оксана Геннадьевна Феоктистова. — Москва, 2009. — 254 с.
8. Європейські орієнтири акумуляторів «ІСТА»: [Електронний ресурс] / В. Карпій // Час відродження. — 2001. — Режим доступу: <http://www.ista.com.ua/ukr/articles/ista.pdf>.

Рецензенти: д.т.н., проф., С.П. Висоцький, АДІ ДВНЗ «ДонНТУ»;  
д.х.н., проф., О.І. Сердюк, «ДонНАБА»

Стаття надійшла до редакції 20.05.10  
© Башева Т.С., 2010