

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_{50} 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».

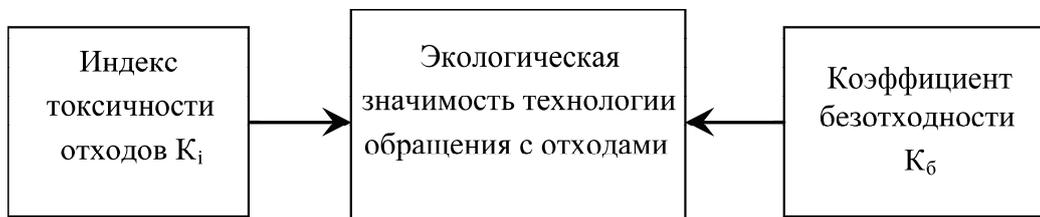


Рис. 1. Показатели, характеризующие экологическую значимость технологии обращения с отходами

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_{Π} — 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:

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

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

$C_{\text{ж}i}$, $C_{\text{г}i}$, $C_{\text{т}i}$ — 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

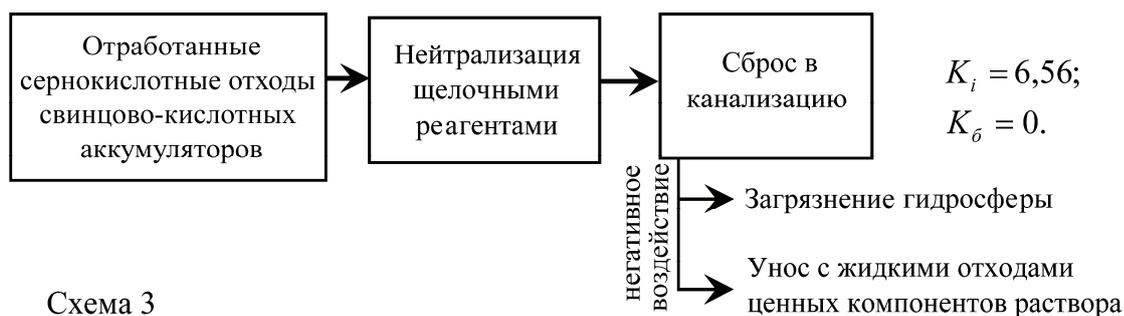


Схема 3



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 ₅₀ , 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_Σ		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 ₅₀ , 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_Σ		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 pH в жидкой фазе не ниже 4,8-5,0, с последующим повышением pH 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 нейтрализованном 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 ₅₀ , 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_{Σ}		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