УПРАВЛЕНИЕ БЫТОВЫМИ И ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ

DOI 10.15593/2409-5125/2015.02.08

УДК 546.3+504.05

**С.В. Полыгалов, Г.В. Ильиных,
Я.В. Базылева, В.Н. Коротаев**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПО ТИПОРАЗМЕРАМ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ И СТЕПЕНИ ОПАСНОСТИ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Проведен анализ распределения отработанных химических источников тока (ХИТ) по типоразмерам и электрохимическим системам в соответствии с действующими международными стандартами. Представлена общая классификация химических источников тока. Проведен расчет показателя степени опасности щелочных и солевых батарей, никель-кадмиевых, никель-металлогидридных и литий-ионных аккумуляторов для окружающей среды. Сравнение результатов расчета позволило сделать вывод о том, что никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы – наиболее опасные виды отработанных химических источников тока на единицу массы. На основании данных о доле отдельных видов ХИТ (% по массе) в проанализированной пробе и показателей их степени опасности выявлены два вида химических источников тока, обуславливающих наибольшее воздействие на окружающую среду – щелочные и солевые батареи.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, отработанные химические источники тока, типоразмер и электрохимическая система химических источников тока, щелочные батареи, солевые батареи, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные и литий-ионные аккумуляторы.

Батарейки и аккумуляторы используются в повседневной жизнедеятельности человека в виде элементов большого числа используемых устройств и приборов (фотоаппараты, сотовые телефо-

ны, электронные игрушки, пульты дистанционного управления, часы, оргтехника и т.д.). В Российской Федерации по данным [1] на захоронение отправляется около 15 тыс. т батарей в год.

При попадании отработанных химических источников тока (ХИТ) в поток твердых бытовых отходов и их последующем захоронении за счет механических повреждений и коррозии нарушается герметичность корпуса и происходит выделение содержимого. Высокое содержание в батарейках и аккумуляторах свинца, кадмия и других тяжелых металлов и соединений, которые обладают опасными свойствами, в дальнейшем приводит к загрязнению окружающей среды и негативному воздействию на здоровье человека. Поэтому ХИТ необходимо собирать отдельно от остальных отходов и разделять по химическому составу в связи с разными способами обезвреживания или утилизации [2, 3].

Классификация и стандартизация ХИТ. Химические источники тока подразделяются на первичные и вторичные батареи. Первичные ХИТ предназначены для одноразового использования и содержат определенное количество активных веществ, после их израсходования первичные батареи теряют работоспособность. Вторичные ХИТ или аккумуляторы предназначены для многократного использования. При разряде аккумулятор работает как первичный ХИТ, при этом происходит преобразование химической энергии исходных активных веществ в электрическую. Аккумуляторы допускают множество циклов заряда-разряда [4]. Классификация химических источников тока представлена на рис. 1.

Для унификации ХИТ разработаны международные стандарты, которые маркируют источники питания по физическим параметрам и химическому составу. Так, например, Американский национальный институт стандартов (American National Standards Institute (ANSI)) классифицирует ХИТ по физическим параметрам без указания химического состава.

В старой системе ANSI обозначение начиналось с буквы (или букв), означающей(их) систему и типоразмер, затем следовали цифры, означающие размеры. В новых стандартах обозначение начинается с цифр, означающих, как правило, типоразмер [5].

Международная электротехническая комиссия (МЭК) классифицирует химические источники тока по обозначению форм,

Рис. 1. Классификация ХИТ

типоразмеров и электрохимических систем. Стандартные обозначения первичных ХИТ определяются на основании цифр (число последовательно соединенных элементов, типоразмер) и букв (электрохимическая система). Например, на батарее указана следующая маркировка: LR20. Первая буква обозначает электрохимическую систему (совокупность активных веществ и электролита, на основе которых создан химический источник тока):

- первичные ХИТ: L – для щелочных батарей, S – для серебряно-цинковых, C – для литиевых и первая буква отсутствует – для солевых батарей;
- вторичные ХИТ: K – для никель-кадмиевых аккумуляторов, H – для никель-металлогидридного, SR – для серебряно-цинкового аккумулятора.

Вторая буква определяет форму: R – цилиндрическая, F – плоская, S – призматическая. Цифровое значение указывает радиус (размер) источника питания в миллиметрах. В обозначениях ХИТ могут указываться варианты исполнения: S – со стандартной емкостью, C – с повышенной емкостью (на 20–25 % выше, чем у S) и P – с большей мощностью (по сравнению с мощностью C и S при емкости, примерно равной емкости варианта C) [5].

В табл. 1 приведены обозначения некоторых цилиндрических ХИТ по различным стандартам.

Таблица 1

Обозначение и типоразмер цилиндрических ХИТ

МЭК	ANSI прежний	ANSI новый	Высота, мм	Диаметр, мм
R1	N	910	30,2	12,0
R03	AAA	24	44,5	10,5
R6	AA	15	50,5	14,5
R14	C	14	50,0	26,2
R20	D	13	61,5	34,1

Анализ распределения ХИТ по типоразмерам проведен по объему накопленных в течение двух лет.

В г. Перми при поддержке Всероссийского общества охраны природы, Молодежного экологического объединения ассоциации «Зеленый мир» и ООО СК «УралЭнергоСтрой» в 2012 г. было установлено 10 специализированных контейнеров для сбора использованных батареек и аккумуляторов [6]. Один контейнер был установлен на кафедре охраны окружающей среды ПНИПУ (рис. 2) в свободном доступе на видном месте.

В ноябре 2014 г. накопленное содержимое контейнера было извлечено и проанализовано на предмет распределения отработанных химических источников тока по электрохимическому составу и физическим параметрам. Суммарное количество химических источников тока, извлеченное из контейнера, составило 439 шт., масса около 9380 г.

В анализируемой массе отработанных химических источников тока были выявлены четыре основных типоразмеров по стандарту ANSI (рис. 3).

Результаты сортировки отработанных химических источников тока по типоразмеру и электрохимическим системам представлены на рис. 4.

Рис. 2. Контейнер для сбора отработанных ХИТ

Рис. 3. Основные цилиндрические ХИТ в анализируемой массе (слева направо: типоразмеры D, C, AA и AAA)

* Нет маркировки или нет упаковки

Рис. 4. Количество и масса ХИТ в анализируемой пробе

Наибольшее количество источников питания относится к типоразмеру AA (в быту иногда называемые «пальчиковые батарейки») – около 46,9 % всех ХИТ, доля ХИТ типоразмера AAA (так называемые «мизинчиковые батарейки») – около 28,9 %. Таким образом, типоразмеры AA и AAA в общей сложности дают почти 2/3 всех ХИТ.

К прочим относятся аккумуляторы сотовых телефонов, дисковые ХИТ (элементы цилиндрической формы, общая высота которого меньше, чем его диаметр), а также батарейки, которые не относятся к основным типоразмерам цилиндрических элементов питания (рис. 5).

Рис. 5. Прочие ХИТ, которые не относятся к основным цилиндрическим типоразмерам

В анализируемой пробе ХИТ наибольшее количество составляют типоразмеры AAA, AA, C и D по стандартам ANSI, так как данные батареи массово используются в бытовых приборах. Данная классификация удобна для потребителя, так как разные типоразмеры химических источников тока предназначены для разных видов устройств и приборов, однако по маркировке не всегда можно определить состав источников питания.

Отработанные химические источники тока были разобраны на следующие типы электрохимических систем: щелочные и солевые батареи, никель-кадмиевые (Ni-Cd), никель-металлогидридные (Ni-MH) и литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы и прочие ХИТ.

В данном случае к прочим ХИТ относятся источники питания, на которых отсутствует маркировка или невозможно определить химический состав из-за окисленности корпуса (рис. 6).

На рис. 7 представлены количество и масса ХИТ по разным электрохимическим системам. По этим данным можно сделать вывод, что среди ХИТ чаще всего встречаются солевые и щелочные батарейки, что обусловлено большим спросом среди потребителей ввиду низких цен на продукцию по сравнению с аккумуля-

торами. Количество щелочных батареек значительно превышает количество солевых батарей (почти в 2,5 раза), что связано с более продолжительным сроком службы.

Рис. 6. Прочие ХИТ, на которых невозможно определить электрохимическую систему

Рис. 7. Количество и масса ХИТ по химическому составу

Оценка опасности ХИТ для окружающей среды. Для сравнения опасности разных электрохимических систем ХИТ для окружающей среды может быть использовано значение суммарного

показателя степени опасности, рассчитываемое по критериям отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды (утв. приказом МПР России № 511 от 15 июня 2001 г.). Показатель степени опасности характеризует степень опасности ХИТ при его воздействии на окружающую природную среду, который рассчитывается как сумма показателей опасности веществ, составляющих источник питания, для окружающей природной среды. Расчет проведен программой «Расчет класса опасности отходов» (версия 2.1) ИНТЕГРАЛ 2001-2006.

Химический состав ХИТ принимается по данным [7–9]. В табл. 2 приведены средние значения химического состава батарей и аккумуляторов.

Таблица 2

Химическое содержание веществ в химических источниках тока

Химические вещества	Состав, % по массе				
	Щелочные батареи	Солевые батареи	Ni-Cd аккумуляторы	Ni-MH аккумуляторы	Li-ion аккумуляторы
Кадмий			19,000		
Свинец	0,400	0,015			
Хлор		7,000			
Хром		0,150			
Никель		0,035	30,000	40,000	
Цинк	11,000	30,000		15,000	
Медь	2,000	0,015			4,000
Кобальт		0,025	1,000	6,000	17,000
Марганец	21,800	30,000		1,000	
Алюминий		0,100		0,100	8,000
Литий			6,500	0,100	10,000
Кальций		0,270			
Калий	9,000	0,250	5,000		
Сера		0,070			
Кремний		0,070			
Фосфор		0,035			
Железо		0,500			
Магний		0,030			
Углерод	4,000	6,300			20,000
Сталь	20,000	15,000	20,000	20,000	10,000
Поливинилиденфторид					2,500
Органические растворители					10,000

Окончание табл. 2

Химические вещества	Состав, % по массе				
	Щелочные батареи	Солевые батареи	Ni-Cd аккумуляторы	Ni-MH аккумуляторы	Li-ion аккумуляторы
Пластик	1,600	1,000	3,000		
Бумага, картон	7,600	6,000			
Прочее	22,600	3,135	15,500	17,800	18,500
Итого	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Результаты расчетов показателя степени опасности для первичных и вторичных ХИТ представлены на рис. 8.

Рис. 8. Показатели степени опасности первичных и вторичных ХИТ

Из рис. 8 следует, что более опасные виды батареек – никель-кадмиевые аккумуляторы, менее опасные – щелочные батареи.

В работе [10] произведены расчеты платы за сброс 1 т (в пределах нормативов) отработанных ХИТ в водные объекты и индекса загрязнения (из расчета на 1 м³ воды) для отработанных ХИТ, которые позволили выявить более опасные виды источников питания. На рис. 9 представлены соотношения показателей степени опасности, платы за сброс 1 т (в пределах нормативов) в водные объекты и индексов загрязнения (из расчета на 1 м³ воды) для отработанных ХИТ (показатели щелочных батарей приняты за единицу).

Рис. 9. Сравнительная оценка воздействия отработанных ХИТ на окружающую среду

Как показало сравнение показателей рис. 9, по всем выполненным оценкам наиболее опасными видами ХИТ являются никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы. Высокие значения индекса загрязнения Ni-Cd аккумуляторов обусловлены высоким содержанием кадмия, для которого установлены сравнительно жесткие нормативы ПДК.

Откорректировав показатели степени опасности с учетом доли (мас. %) отработанных ХИТ каждого типа электрохимических систем, можно оценить суммарные показатели степени опасности источников питания. При этом принято допущение, что распределение ХИТ по типам электрохимических систем в проанализированной пробе отражает их распределение в составе твердых коммунальных отходов. Для определения ХИТ, оказывающих наибольшее воздействие на окружающую среду, выполнен анализ Парето (рис. 10). Можно сделать вывод, что более 80 % всего негативного воздействия ХИТ на окружающую среду обусловлено щелочными и солевыми батарейками.

Рис. 10. Результаты Парето-анализа показателей степени опасности отработанных ХИТ в зависимости от доли электрохимических систем ХИТ в анализируемой пробе

Выводы. На основании распределения отработанных ХИТ по типоразмерам (стандарт ANSI) было выявлено наибольшее количество источников питания: типоразмер AA (в быту иногда называемые «пальчиковые батарейки») – около 46,9 % всех ХИТ, типоразмер AAA (так называемые «мизинчиковые батарейки») – около 28,9 %. Таким образом, типоразмеры AA и AAA в общей сложности дают почти 2/3 всех ХИТ. Согласно распределению отработанных источников питания в анализируемой пробе по электрохимической системе ХИТ (стандарт МЭК) наибольшая доля у щелочных батарей, которая составляет 56 %, доля солевых батареек составляет 24 %, т.е. основное использование ХИТ в жизнедеятельности человека составляют первичные батареи из-за низкой стоимости батареек. Однако принято допущение, что распределение ХИТ по типам электрохимических систем в проанализированной пробе отражает их распределение в составе ТБО.

Негативное воздействие отработанных химических источников тока на окружающую среду можно оценить при помощи показателей степени опасности, платы за сброс загрязняющих

веществ и индексов загрязнения отработанных источников питания. По всем выполненным оценкам наиболее опасными видами ХИТ являются никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы. Высокие значения индекса загрязнения Ni-Cd аккумуляторов обусловлены высоким содержанием кадмия, для которого установлены сравнительно жесткие нормативы ПДК.

Суммарные показатели степени опасности источников питания, учитывающие доли (мас. %) и показатели степени опасности отработанных ХИТ каждого типа электрохимических систем показывают, что более 80 % всего негативного воздействия химических источников тока на окружающую среду обусловлено щелочными и солевыми батарейками, поэтому для снижения опасности на окружающую среду необходимо выделять первичные батареи из твердых коммунальных отходов.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации соглашений о предоставлении и целевом использовании субсидии для реализации научных проектов международными исследовательскими группами ученых на базе государственных образовательных учреждений Пермского края.

Библиографический список

1. Чумакова И. Переработка батареек в России – время пришло [Электронный ресурс] // Коалиция «PRO Отходы». – URL: <http://www.proothody.com/novosti/obmen-opytom/batteries/> (дата обращения: 03.03.2015).
2. Марьев В.А., Комиссаров В.А. Что делать с использованными батарейками? // Рециклинг отходов. – 2013. – № 1(43). – С. 20–24.
3. Воздействие отработанных источников тока на окружающую среду / Н.П. Тарасова [и др.] // Безопасность в техносфере. – 2012. – № 2. – С. 17–24.
4. Таганова А.А., Бубнов Ю.И. Герметические химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Способы и устройства заряда: справ. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2002. – 176 с.
5. Химические источники тока: справ. / под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.

6. Зеленый мир. Акция «Осторожно! Батарейка!!!» [Электронный ресурс]. – URL: <http://mdgreenworld.perm.ru> (дата обращения: 03.03.2015).

7. Hsing Po Kang D. Potential environmental and human health impacts of rechargeable Lithium-ion and Lithium Polymer batteries in discarded cellular phones: evaluation of hazardous waste classification, resource depletion potential, human toxicity potential, and ecotoxicity potential: dissertation. – Irvine, 2012. – 115 p.

8. Khan M.H., Kurny A.S.W. Characterization of spent household zinc-carbon dry cell batteries in the process of recovery of value metals// Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2012. – Vol. 11, no. 6. – P. 641–651.

9. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries / E. Sayilgan [et al.] // Hydrometallurgy. – 2009. – No. 97. – P. 158–166.

10. Полыгалов С.В., Ильиных Г.В., Базылева Я.В. Алгоритм сравнительной оценки воздействия отработанных химических источников тока на окружающую среду // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе: материалы междунар. науч.-практ. конф. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. – С. 270–274.

References

1. Chumakova I. Pererabotka batareek v Rossii – vremya prishlo. Koalitsiya «PRO Otkhody», available at: <http://www.proothody.com/novosti/obmen-opytom/batteries/> (accessed 3 March 2015).

2. Mar'ev V.A., Komissarov V.A. Chto delat' s ispol'zovannymi batarejkami? *Retsikling otkhodov*, 2013, no. 1 (43), pp. 20–24.

3. Tarasova N.P. [et al.]. Vozdejstvie otrabotannykh istochnikov toka na okruzhayushchuyu sredu. *Bezopasnost' v tekhnosfere*, 2012, no. 2, pp. 17–24.

4. Taganova A.A., Bubnov Ju.I. Germeticheskie khimicheskie istochniki toka: Elementy i akkumulyatory. Sposoby i ustrojstva zaryada. Saint Petersburg: Khimizdat, 2002. 176 p.

5. Khimicheskie istochniki toka. Ed. by N.V. Korovina, A.M. Skundina. Moscow: Izdatel'stvo MJeI, 2003. 740 p.

6. Zelenyj mir. Aktsiya «Ostorozhno! Batarejka!!!», available at: <http://mdgreenworld.perm.ru> (accessed 3 March 2015).

7. Hsing Po Kang D. Potential environmental and human health impacts of rechargeable Lithium-ion and Lithium Polymer batteries in discarded cellular phones: evaluation of hazardous waste classification, resource depletion potential, human toxicity potential, and ecotoxicity potential: Tesis of doctor's degree dissertation. Irvine, 2012. 115 p.

8. Khan M.H., Kurny A.S.W. Characterization of spent household zinc-carbon dry cell batteries in the process of recovery of value metals. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2012, vol. 11, no. 6, pp. 641–651.

9. Sayilgan E. [et al.]. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 2009, no. 97, pp. 158–166.

10. Polygalov S.V., Il'inykh G.V., Bazyleva Ja.V. Algoritm sravnitel'noj otsenki vozdejstviya otrabotannykh khimicheskikh istochnikov toka na okruzhajushchuyu sredu. *Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferentsii «Modernizatsiya i nauchnye issledovaniya v transportnom komplekse»*. Permskij natsionalnyj issledovatel'skij politekhnicheskij universitet, 2015, pp. 270–274.

Получено 30.04.2015

S. Polygalov, G. Ilinykh, Y. Bazyleva, V. Korotaev

**ANALYSIS OF SPENT CHEMICAL POWER SOURCES
ON A STANDARD SIZE, ELECTROCHEMICAL SYSTEMS
AND HAZARDS FOR ENVIRONMENTAL**

The article provides an analysis of the distribution of spent chemical power sources (CPS) in standard sizes and electrochemical systems in accordance with international standards. A general classification of chemical power sources is presented. The index of danger of alkaline and manganese batteries, nickel-cadmium, nickel-metal hydride and lithium-ion batteries for the environment is calculated. Comparison of the calculated results led to the conclusion that NiCd and NiMH batteries are the most dangerous types spent chemical power sources per unit mass. But alkaline and manganese batteries are most hazardous for environment if we take into account the percentage of certain types of CPS (% by weight) and their index of danger.

Keywords: municipal solid waste, spent chemical power sources, size and electrochemical system of chemical power sources, alkaline batteries, manganese batteries, nickel cadmium, nickel metal hydride and lithium-ion batteries.

Полыгалов Степан Владимирович (Пермь, Россия) – аспирант кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Polyste17@mail.ru).

Ильиных Галина Викторовна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Galina.perm.59@yandex.ru).

Базылева Яна Вадимовна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Bazylevajana@gmail.com).

Коротаев Владимир Николаевич (Пермь, Россия) – д-р техн. наук, профессор кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Polygalov Stepan (Perm, Russian Federation) – Postgraduate student of the Department "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: Polyste17@mail.ru).

Ilinykh Galina (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer of Department "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: Galina.perm.59@yandex.ru).

Bazyleva Yana (Perm, Russian Federation) – Postgraduate student of the Department "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: Bazylevajana@gmail.com).

Korotaev Vladimir (Perm, Russian Federation) – Doctor in Technical Sciences, Professor of Department "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29).