

УДК 615.916:502.3/5:543.08

Гринь Г.І., Лавренко А.О., Козуб С.М., Козуб П.А., Дейнека Д.М., Бондаренко Л.М.

### **АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЖИВЛЕННЯ**

Однією з найактуальніших проблем нашого часу є захист навколишнього середовища. Чимале значення в цьому становлять питання екологічно безпечних вторинних джерел живлення побутового призначення. Як радикальний спосіб зменшення навантаження на навколишнє середовище пропонується скорочення одного виду таких елементів за рахунок збільшення елементів інших типів. Так, наприклад, замість нікель-кадмієвих пропонується використати нікель-метал-гідридні, або нікелеві.

Однак, насправді, такий підхід до рішення екологічної проблеми не зовсім коректний, оскільки відмова від використання токсичного кадмію приводить до необхідності застосування в таких пристроях інших перехідних елементів, токсичність яких на сьогоднішній день недостатньо вивчена, безпека їх не підтверджена. При цьому термін служби таких елементів живлення зменшується, у результаті чого реальна кількість таких елементів, що вводиться в експлуатацію, у ряді випадків може навіть перевищувати кількість елементів живлення з токсичними елементами.

Тому метою роботи було проведення аналізу наявної інформації з токсичності тих елементів, які використовуються в нікель-метал-гідридних елементах, що застосовуються як альтернативні нікель-кадмієвим.

У зв'язку з відсутністю експериментальних даних часто використовують різні підходи до визначення токсичності й ГДК розрахунковим шляхом на підставі аналізу кореляції між біологічною активністю й різними фізико-хімічними властивостями речовин розроблених вітчизняними й закордонними авторами [1]. Найбільш перспективним напрямком досліджень по встановленню розрахунковим шляхом токсичних властивостей і ГДК для металів та їхніх сполук є встановлення зв'язку між токсичністю й особливостями електронної будови, а також положенням елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Так встановлено [2], що періодичність зміни токсичності іонів металів пов'язана з електронною структурою атома елемента, подібно до деяких фізико-хімічних характеристик простої речовини. Токсичність елементів підсилюється зі збільшенням атомного номера, однак у групах перехідних металів спостерігається зворотна залежність. Це підтверджується тим, що молібден більш токсичний, ніж ніобій, а ніобій більш токсичний, ніж ітрій.

Слід відзначити зміну токсичності одного і того ж самого елемента з наростанням валентності при утворенні сполук з різними аніонами, що дає можливість установити певні закономірності між біологічною активністю сполук і положенням атомів їхніх компонентів у періодичній системі.

Підтверджено значимість [3] між токсичністю іонів металів і різних констант елементів, а також їхніх сполук. Встановлено зв'язок токсичності з міцністю кисневих сполук вищої валентності, а також з потенціалами й величинами атомних радіусів, таким чином встановлено зв'язок між токсичними властивостями й будовою атома елемента. Визначено, що найменш токсичні ті елементи, у яких електронні оболонки цілком заповнені електронами (інертні гази, а також елементи першої групи з одним елек-

троном на зовнішній оболонці). Найбільш токсичні елементи з незаповненими електронними оболонками.

Іншими дослідженнями [4,5] підтверджений взаємозв'язок між токсичною дією елементів й їхнім розташуванням у періодичній системі й відзначена незвичайність зміни токсичності в побічних підгрупах першої, п'ятої і шостої групи, у яких вона зменшується при переході від металу з меншим атомним номером до елемента з більш високим номером ( $V < Nb < Ta$ ;  $Cr < Mo < W$ ;  $Cu < Ag < Au$ )

З метою розробки підходів до визначення ступеня токсичності речовин проведено порівняння токсичних властивостей різних простих речовин, окислів металів, ряду тугоплавких сполук, халькогенів і карбонілів металів з їхньою електронною будовою.

Так установлено, що токсичність вищих окислів молібдену, ніобію вища, ніж нижчих окислів, у той же час вона нижча, ніж марганцю, хрому й ванадію. Токсичність вищих окислів Со менша, ніж нижчих, а СоО і Со більш сильна, ніж Со<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Вищі окисли Мо більш токсичні в порівнянні з нижчими, а також із чистим молібденом. Найбільш токсичні шестивалентні й семивалентні окисли. Нижчі окисли Со більш токсичні, ніж вищі.

Поряд із загальними рисами паталогічних порушень, викликаних тугоплавкими сполуками, необхідно відзначити наявність специфічних особливостей для кожної групи. Найбільш активні із всіх сполук – матеріали, що відносяться до групи боридів, причому Мо<sub>2</sub>В<sub>5</sub> менш токсичний, ніж Са<sub>2</sub>В<sub>5</sub>; а Nb<sub>2</sub>В<sub>5</sub> – ще менш токсичний [6]. Вивчення біологічної дії пилу тугоплавких сполук групи силіцидів молібдену показує, що їхня токсичність відрізняється від токсичності їхніх металевих компонентів підвищеної фіброгенністю [7]. Серед нітридів титану, цирконію, ніобію, активність нітриду ніобію нижче, ніж нітридів титану й цирконію [8].

Результати розгляду біологічної активності різних груп тугоплавких сполук [9] дозволяють зробити висновок про те, що біологічна дія сполук, як і простих речовин, залежить від статистичної ваги стабільних електронних конфігурацій й енергетичної стійкості основних компонентів. Утворенням стабільних електронних конфігурацій можна пояснити розходження в токсичних властивостях халькогенідів. Якщо враховувати загальнотоксичну й фіброгенну дію пилу боридів то гранично допустимі вмісти їх у повітрі промислових приміщень повинні бути нижчі ГДК, установлених для металів та їхніх окислів. Ослаблення токсичної дії на організм пилу боридів металів виражається залежностями: Са<sub>6</sub> > Мо<sub>2</sub>В<sub>5</sub> > Cr<sub>3</sub>В<sub>2</sub> > Ti<sub>2</sub> > Zr<sub>2</sub> > Nb<sub>2</sub>. Силіцид молібдену володіє помірним загальноксичним і фіброгенним впливом. Силіцид молібдену менш токсичний, ніж триокис молібдену і його розчинні сполуки по токсичності більш близькі до металевого молібдену. Ітрієва група елементів більш активна токсично, ніж церієва. Токсичні властивості елементів ітрієвої групи близькі до дії самого ітрію. На відміну від ітрію, церій менш токсичний. Токсичність зменшується від нижчих лантанодів до вищих, а також залежить від хімічного стану сполук.

Токсичний характер впливу тугоплавких сполук виражений трохи слабкіше, ніж токсична дія окислів рідкоземельних елементів; ослаблення токсикологічного характеру наступне: окисли > гексабориди > сульфід.

Такий підхід дає порівняльні результати, але може давати значні погрішності не тільки для сполук різних елементів, а навіть для різних сполук одного і того ж елемента.

Ілюстрацією цього може бути те, що селеніди молібдену й ніобію мають менш виражену токсичну дію в порівнянні з токсичністю селену і селеніду вольфраму для них ГДК – 4 мг/м<sup>3</sup>. Для телуриду молібдену ГДК – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, карбоніли молібдену не роблять гострого отруєння, але можуть бути причиною інтоксикації. ГДК для карбоні-

лу молібдену – 1 мг/м<sup>3</sup>. Тугоплавкі сполуки володіють паталогічною дією, ступінь прояву якої пов'язана з їхнім хімічним складом і кристалічною будовою.

Враховуючи токсикологічні особливості цих елементів і їхніх сполук санітарно - екологічні норми, які знайдено в літературі (таблиці 1–4) передбачають гранично допустимі концентрації по вмісту цих речовин у повітрі і воді [10].

Таблиця 1 – ГДК у повітрі населених місць

Хімічна речовина (сполука)	мг/м <sup>3</sup>
кобальт металіч. (середньодобова доза)	0,001
кобальту сульфат (середньодобова доза)	0,0004
кобальту сульфат (максимальна доза)	0,001
кобальту ацетат (у перерахуванні на кобальт)	0,001
кобальту оксид (середньодобова доза)	0,001
молібден і його органічні сполуки (середньодобова доза)	0,02

Таблиця 2 – Орієнтовно-безпечний рівень впливу в повітрі

Хімічна речовина (сполука)	мг/м <sup>3</sup>
ітрію оксид (у перерахуванні на ітрій)	0,2
ітрію оксисульфід (у перерахуванні на ітрій)	0,02
кадмію стеарат (у перерахуванні на кадмій)	0,0003
кобальту хлорид	0,001
кобальту ацетат (у перерахуванні на кобальт)	0,003
кобальту карбонат (у перерахуванні на кобальт)	0,003
молібдену дисульфід	0,1
ніобій металевий	0,15
ніобію оксид	0,15
лантан фтористий	0,03
лантану оксид	0,06
лантану алюмінат	0,05
літію карбонат (у перерахуванні на літій)	0,005
неодиму фторид (у перерахуванні на неодим)	0,03
стронцію карбонат	0,05
стронцію нітрат	0,015
стронцію оксид	0,015
церій і його органічні сполуки (у перерахуванні на церій)	0,06

Таблиця 3 – ГДК у воді господарсько-питного призначення

Хімічна речовина (сполука)	мг/л
кобальт (катіони)	0,1
кобальту ацетат тетрагідрат (по Со)	0,1
літій	0,03* <sup>3</sup>
ніобій	0.01* <sup>3</sup>
молібден	0,25
стронцій (стабільний)	7,0

Таблиця 4 – ГДК у воді для рибногосподарських цілей

Хімічна речовина (сполука)	мг/л
кобальт (Со <sup>2+</sup> )	0,005* <sup>1</sup> )
кобальту ацетат	0,01
кобальту оксид (Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> )	0,1
літій гідроокис	7 10 <sup>-4</sup> (Li <sup>+</sup> )
літій хлористий	0,15
Молібден шестивалентний	0,0012
молібден – ОЕДФ – амоній гідроксид (комплексонат молібдену 1 – оксоетил – дендифосфонової кислоти)	10,0
стронцій * <sup>1</sup> )	10,0
стронцій азотнокислий Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,001

\*<sup>1</sup>) – ГДК для морських водойм

\*<sup>3</sup> – для неорганічних сполук, у тому числі перехідних елементів з урахуванням валового вмісту всіх форм

У результаті проведеного аналізу (дані таблиць 1–4) було зроблено висновки, що між значеннями ГДК чистих елементів, розглянутих нами й ГДК їхніх солей часом спостерігається велике розходження. Тому можна чекати що, у зв'язку з великими протиріччями даних по токсичності, вони можуть бути переглянуті й, швидше за все, у меншу сторону.

Тому що до цього часу питання утилізації нікель-метал-гідридних елементів живлення, до складу яких входять ці речовини, теж не вирішене, то, по мірі нагромадження використаних елементів живлення, можливе перетворення складових їхніх компонентів у різні, більш токсичні, сполуки. Це завдає шкоди екології, часом більш значної,

ніж використання й нагромадження тих же нікель-кадмієвих елементів, що належать останнім часом до, так званих, токсичних.

Оскільки строк експлуатації нікель-кадмієвих елементів в 2–8 разів вищий в порівнянні з нікель-метал-гідридними, а сумарний токсичний вплив компонентів з урахуванням їх кількості в елементах живлення перебуває приблизно на одному рівні, враховуючи те, що більша кількість компонентів нікель-метал-гідридних елементів живлення ускладнює як технологічну схему їхнього одержання, так і технологічну схему їхньої наступної утилізації, це буде додатково погіршувати екологічні показники для даного виду елементів живлення.

Таким чином, можна зробити висновок, що проведений аналіз токсичності нікель-метал-гідридних елементів живлення вказує на неможливість остаточного рішення екологічної проблеми використання побутових акумуляторів за допомогою зміни їхнього типу, а також підтверджує необхідність комплексного рішення екологічної проблеми переробки всіх видів відпрацьованих елементів живлення всіх видів, у тому числі нікель-метал-гідридних.

#### Література

1. Брахнова И.Т. Токсичность порошков металлов и их соединений. – К.: «Наукова думка», 1971. – 224 с.
2. Санитарные нормы промышленных предприятий: СН – 245 –63. – М, 1963.
3. Люблина Е.И. Вопросы общей и частной промышленной токсикологии. // Гигиена труда и профзаболеваний – Л.: Изд. Ленинградского ин-та гигиены труда и профзаболеваний, 1965, вып.5. – С. 15
4. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. – М.: «Наука», 1966. – 210 с.
5. Люблина Е.И. Некоторые вопросы промышленной токсикологии // Гигиена труда и профзаболеваний – Л.: Изд. Ленинградского ин – та гигиены труда и профзаболеваний, вып. 12. – С. 9
6. Каспаров А.А. Новые данные по токсикологии редких металлов и их соединений. – М.: «Медицина», 1967. – С. 126
7. Могилевская О.Я. Токсикология редких металлов. – М.: «Медгиз», 1963. – С. 26
8. Архангельская Л.Н. Новые данные по токсикологии редких металлов и их соединений. – М.: «Медицина», 1967. – С. 181
9. Могилевская О.Я., Рощина Т.А. Новые данные по токсикологии редких металлов и их соединений. – М.: «Медицина», 1963. – С. 213
10. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К. Исаева. – Санкт – Петербург: изд. «Крисмас», 1998. – 851 с.

УДК 615.916:502.3/5:543.08

Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб С.Н., Козуб П.А., Дейнека Д.Н., Бондаренко Л.Н.

### **АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ**

В работе выполнен анализ имеющейся информации по токсичности элементов, входящих в состав никель-металл-гидридных элементов питания, которые используются как альтернативные никель-кадмиевым. Представлены значения ПДК этих соединений для воздушного и водного бассейнов, даны сравнительные характеристики по токсичности различных групп химических элементов и их соединений, сделано заключение о целесообразности комплексного решения экологической проблемы переработки всех видов элементов питания.

Gryn G.I., Lavrenko A.A., Kozub S.N., Kozub P.A., Deyneka D.N., Bondarenko L.N.

### **ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF SPENT POWER CELLS**

Analysis of information about toxicity of elements which constitute of nickel-metal-hydride battery and which used now as alternative for nickel-cadmium accumulator is done. The MPC of such substances for air and waters are presented, and comparative characteristics about toxicity of different groups of elements and their substances is done. Conclusion about necessity of complex approach to resolve ecological problem of utilization of all type of used source of power is done.