

В.В. БЕССОНОВ

Е.П. ЯНИН

**РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ
ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА:
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПРОИЗВОДСТВА
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

МОСКВА - 2004

**ООО «ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«МЕРКУРИЙ»**

В.В. БЕССОНОВ

Е.П. ЯНИН

**РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ ПРИБОРЫ
И УСТРОЙСТВА:
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПРОИЗВОДСТВА
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

МОСКВА - 2004

УДК 550.4:621.327

Бессонов В.В., Янин Е.П. Ртутьсодержащие приборы и устройства: экологические аспекты производства и использования. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 52 с.

В работе рассматриваются экологические аспекты производства, использования и утилизации различных ртутьсодержащих приборов и устройств (гальванических элементов и батарей, ртутных переключателей и датчиков, ртутных вентилях, ртутных манометров и барометров и др.).

Табл. 20; рис. 9; список лит. – 98 назв.

Рецензенты:

канд. геол.-мин. наук

А.А. Волох

(Институт физики атмосферы
им. А.М. Обухова РАН),

канд. техн. наук

Ю.Г. Таций

(Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН)

© Бессонов В.В., Янин Е.П., 2004

Введение

Ртуть длительное время в значительных количествах применялась при промышленном изготовлении некоторых типов химических источников тока (первичных и вторичных гальванических элементов и батарей), ртутных переключателей, датчиков и герконов (герметических контактов), ртутных вентилях (игнитронов, экситронов и др.), ртутных манометров, ртутных барометров и других приборов. Она также использовалась в качестве рабочей жидкости в различных устройствах (например, в вакуумных насосах, пикнометрах, порометрах, порозиметрах, ртутных горизонтах, ртутных турбинах и др.).

Сейчас в большинстве стран мира серийное (массовое) производство многих из указанных ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств по различным причинам (экономическим, технологическим, гигиеническим, экологическим) прекращено или существенно уменьшено. В то же время некоторые из них, изготовленные в значительных количествах в предыдущие годы, все еще продолжают использоваться в различных сферах бытовой, производственной и научной деятельности (или хранятся на складах предприятий и организаций). Кроме того, в небольших масштабах изготавливаются ртутные и ртутьсодержащие гальванические элементы и батареи, а также некоторые другие изделия и устройства, содержащие ртуть; металлическая ртуть применяется в электронной и полупроводниковой промышленности, в том числе, при синтезе полупроводниковых материалов.

В отечественной литературе экологические аспекты производства и использования в России ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств освещены недостаточно полно. Отсутствуют количественные оценки масштабов их современного применения, а также эмиссии ртути при их производстве, практическом использовании и утилизации. Все это является серьезным препятствием для точного учета поступающей в среду обитания ртути, для разработки мероприятий по снижению ее эмиссии и организации в стране эффективной системы учета, сбора и утилизации вышедших из строя ртутных и ртутьсодержащих приборов и изделий, составления их полного номенклатурного списка. В предлагаемой публикации предпринята попытка восполнить, хотя бы отчасти, этот пробел*.

* Экологические и гигиенические аспекты производства, использования и утилизации газоразрядных (ртутных) ламп и ртутных термометров, а также общие вопросы производства и использования металлической ртути и ее соединений в современной России рассмотрены в других работах авторов [3-5, 61, 62, 64-67].

Авторы признательны М.Н. Борзых (Московский государственный университет сервиса), С.Ю. Гладкову (ООО «Научно-производственная экологическая фирма «ЭкОН»), Д.К. Донских (ООО «Мерком»), А.Ю. Ермишеву (ФГУ «Мордовский территориальный фонд геологической информации» МПР РФ), А.И. Ильяшенко (ЗАО «Научно-производственное предприятие «Кубаньцветмет»), О.М. Климову (Научно-исследовательский Центр по проблемам управления ресурсосбережением и отходами), А.Г. Ледвину (Международная ассоциация производителей химических источников тока «Интербат»), Г.В. Макаrenchенко (ООО «Научно-производственное предприятие «Экотром») за консультации и помощь в сборе фактических данных об особенностях производства, использовании и переработке вышедших из строя ртутьсодержащих приборов и устройств, К. Лассену (*COWI A/S*) за предоставленную возможность ознакомиться с материалами инвентаризаций практического использования ртути и ее эмиссии в окружающую среду, выполненных в свое время США и ряде европейских стран, Ю.Г. Тацию (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) и А.А. Волоху (Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН) за конструктивное обсуждение полученных материалов и ценные замечания.

Гальванические элементы и батареи

Гальванические элементы представляют собой единичные ячейки химических источников тока, вырабатывающие электрическую энергию в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций. Главными составными частями гальванического элемента являются два электрода различной природы и электролит. Обычно электроды представляют собой металлические пластинки или сетки, на которые нанесены реагенты (активные вещества): на отрицательный электрод – восстановитель (цинк, литий и др.), на положительный – окислитель (оксиды марганца, ртути, другие металлы, различные соли).

Существует два основных вида ртутных и ртутьсодержащих гальванических элементов: 1) одноразового использования (первичные элементы), в которых вещества, образовавшиеся в процессе разряда, не могут быть превращены в исходные активные вещества; 2) многократного действия (вторичные – перезаряжаемые – элементы, или электрические аккумуляторы), где такое превращение может иметь место. Группы однотипных первичных гальванических элементов могут быть соединены электрически и конструктивно в электрическую батарею с целью получения такого электрического напряжения (количества электричества), которое один элемент дать не может. Первичные и вторичные гальванические элементы и батареи используются в основном для питания переносной аппаратуры и поэтому изготавливаются преимущественно с загущенным или твердым электролитом (их часто называют сухими элементами и сухими батарейками).

Производство гальванических элементов и потребление ртути

В разное время ртуть (в виде HgO, амальгамы Zn, HgCl₂, Hg₂Cl₂) использовалась при производстве (являлась составной частью) ртутно-цинковых, цинк-углеродных (элементы Лекланше), солевых и щелочных марганцево-цинковых, цинково-воздушных, серебряно-оксидных и некоторых других типов гальванических элементов и батарей.

С конца 1980-х гг. применение ртути в этом производстве во многих странах мира стало резко сокращаться. Например, в США в 1989 г. на изготовление гальванических элементов и батарей было использовано 250 т ртути, в 1991 г. – 78 т, в 1994 г. – 6 т, в 1995 г. – менее 0,5 т [91]; в Дании в 1982 г. потребление ртути в производстве батареек

составило 4,7 т ртути, в 1992 г. – 0,64 т, в 2001 г. – ртуть практически не применялась [93].

В СССР в 1980-х гг. на производство гальванических элементов и батарей (ртутно-цинковых, щелочных и солевых марганцево-цинковых, серебряно-цинковых и др.) ежегодно потреблялось до 100-130 т ртути. Например, в 1990 г. на изготовление гальванических элементов и батарей было использовано 106,8 т ртути [1]. В наиболее массовом порядке в стране в разное время производились следующие типы гальванических элементов и батарей, содержащих ртуть [2, 14, 22, 25]:

1) Ртутно-цинковые первичные элементы (типа РЦ) в виде герметичных элементов малой емкости (от 0,05 до 15 А·ч) дисковой (пуговичной, таблеточной) и цилиндрической конструкции. Активная масса положительного электрода в таких элементах состоит из оксида ртути (HgO) и тонко очищенного графита; цинковый порошок запрессован в стальную крышку и проамальгамирован. Вместо порошкового цинкового электрода применялся также электрод из цинковой фольги и прослойки из тонкой бумаги, пропитанной щелочным раствором.

2) Марганцево-цинковые элементы и батареи из них с соевым электролитом емкостью до 5 А·ч, прямоугольной (галетной) и цилиндрической формы (типа 3R12, Планета-1, Планета-2, Планета-2т). В электролиты для пастовых диафрагм, соприкасающихся с цинковым электродом, с целью снижения саморазряда вводили от 5 до 15 г/л хлорида Hg (II) – сулемы (в данном случае ртуть контактно осаждается на поверхности цинка и амальгамирует ее).

3) Щелочные медно-цинковые первичные элементы (медно-оксидные) большой емкости – от 250 до 1000 А·ч, в которых монолитный отрицательный электрод отливался из сплава цинка и ртути (использовались такие элементы на железнодорожном транспорте).

4) Щелочные марганцево-цинковые источники тока, в которых ртуть применялась для амальгамации цинка (содержали до 10% ртути).

5) Первичные воздушно-цинковые элементы, в первых выпусках которых анод изготовлялся из Zn-Hg сплава; затем использовалась изоляционная бумага, пропитанная оксидом ртути.

6) Ртутно-кадмиевые (нормальные) элементы Вестона (содержание ртути в которых составляло до 30-35 – 50-70% масс.) для промышленных и научных целей. Насыщенный нормальный элемент представляет собой обратимый гальванический элемент и применяется в качестве электродвижущей силы. Отрицательным электродом в нем служит амальгама кадмия, положительным – ртуть и серноокислая закись ртути, играющая роль деполяризатора. В качестве электролита используется насыщенный раствор сульфата кадмия. Реагирующие вещества, составляющие нормальный элемент, заключены в стеклянную оболочку Н-

образной формы, которая герметично запаена (стеклянные оболочки имеют несколько типоразмеров: высота – 55-85 мм, диаметр – 1,3-1,8 мм, масса одного элемента – 40-80 г)

7) Цинково-серебряные батареи с оксидом серебра в качестве катода (примерно 1% ртути в амальгаме).

Основными производителями указанных изделий были Елецкий элементный завод (ныне ОАО «Энергия», г. Елец Липецкой области), НПО «Квант» (с опытным заводом «Фотон», г. Москва), заводы «Эластик» (пос. Лесной, Шилковский район Рязанской области), «Сигнал» (г. Челябинск), «Сириус» (г. Клайпеда, Литва), «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей Челябинской области), «Кузбассэлемент» (г. Новокузнецк), «Востсибэлемент» (г. Черемхово Иркутской области), «Программатор» (г. Вязьма Смоленской области), конденсаторный завод (г. Новосибирск) и некоторые другие предприятия.

Общее производство гальванических элементов всех типов в СССР в конце 1980-х гг. достигало 1 млрд. шт. в год. Например, в 1990 г. только для электробытовых приборов было изготовлено 683 млн. гальванических элементов, из которых более 333 млн. шт. – на Елецком элементном заводе. С начала 1990-х гг. в России наблюдается резкое сокращение их производства (табл. 1), причем на многих предприятиях оно полностью прекращено; на других – снизилось на два порядка.

Таблица 1. Производство гальванических элементов для электробытовых приборов в СССР и России, млн. шт. [33, 40, 48, 49, с уточнениями]

Производство	СССР		Россия						
	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002*
Общее	683	50,1	24,6	14,1	4,5	7,0	7,1	4,4	5,6
ОАО «Энергия»**	333,1	14	4,4	3,5	1,4	1	2	1,6	2,8

* Завод «Уралэлемент» изготовил 2,8 млн. шт.

** В 1998 г. на ОАО «Энергия» разработана программа перехода на выпуск элементов воздушно-цинковой и литиевой систем взамен ртутно-цинковой. Среднегодовая мощность ОАО «Энергии» на 01.01.2001 г. составляла 2036204 тыс. штук гальванических элементов; уровень использования среднегодовой мощности: 1990 – 93%, 1997 – 6%, 1998 – 2%, 1999 – 2%, 2000 – 11% [40].

В 2001-2003 гг. в России основными производителями гальванических элементов для бытовых электроприборов, средств связи и т. п. являлись ФГУП «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей, марганцево-цинковые щелочные, марганцево-воздушно-цинковые, серебряно-цинковые источники тока – батареи серий «Бакен», «Элемс», «Корунд» и др.), ОАО «Энергия» (г. Елец, щелочные марганцево-цинковые и ртутно-цинковые элементы и батареи) и некоторые другие предприятия (табл. 2). В последние годы ОАО «Кузбассэлемент» (г. Ленинск-

Кузнецкий Кемеровской обл.), специализирующийся на производстве щелочных никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов, стал выпускать для средств связи и бытовых приборов цилиндрические и прямоугольные элементы (R-6, R-20) с герметичным марганцево-цинковым электролитом, которые не содержат ртути [45].

Таблица 2. Производство гальванических элементов и батарей разных типов в России в 2002 г., тыс. шт. (по данным Ассоциации «Интербат»)

Предприятие	Общее	В т. ч. для бытовых приборов
АООТ «Мезон», г. С.-Петербург	4	-
АООТ «Ригель», г. С.-Петербург	8232	-
ООО «Элиак», Ростовская обл.	13	-
ФГУП «Уралэлемент», г. Верхний Уфалей	2801	2801
ОАО «Энергия», г. Елец	2847	2766
Итого	13897	2766

Таким образом, за последнее десятилетие общее производство гальванических элементов и батарей в России уменьшилось в 100 раз, что привело к резкому – практически на два порядка – снижению объемов использования ртути для этих целей (табл. 3). Ежегодное потребление ртути в производстве гальванических элементов и батарей в России в 2001-2003 гг. может быть оценено в 0,9-1,2 т (в среднем 1 т/год).

Таблица 3. Использование ртути на ОАО «Энергия», г. Елец [1, 33, 40]

Год	Потребление, кг/год		Производство гальванических элементов, млн. шт.
	Ртуть металлическая	HgO	
1996	34	1513	4,4
1997	29,5	1720	3,5
1998	16,5	725	1,4
2001	18 (оценка)	750 (оценка)	1,6 *

* Недавно (апрель 2004 г.) сообщалось (см., например [26]), что жительница г. Ельца похитила из цеха одного из местных предприятий (речь явно идет об ОАО «Энергия») 327 кг ртути, которую работница предприятия небольшими партиями выносила в течение нескольких месяцев. Это, очевидно, свидетельствует о том, что в последние годы на предприятии увеличилось потребление ртути, либо о наличии на заводе ее старых запасов.

Краткая характеристика изделий

В настоящее время на отечественных предприятиях ртуть используется при изготовлении ртутно-цинковых и щелочных марганцево-цинковых гальванических элементов и батарей из них.

Ртутно-цинковый элемент – химический источник тока, относящийся к классу первичных гальванических элементов [25] (табл. 4, рис. 1).

Таблица 4. Технические характеристики ртутно-цинковых элементов питания *

Наименование **		Размеры, мм	Масса, г	Напряжение, В	Емкость, Ач	Срок хранения, мес.
RTS-15	РЦ-15	6,3 x 6,0	85	1,25	0,033	24
RTS-17	РЦ-17	5,5 x 24,5	2,4	1,25	0,1	31
RTS-32	РЦ-32	10,9 x 3,6	1,4	1,25	0,1	9
RTS-53	РЦ-53	15,6 x 6,3	4,6	1,25	0,3	18
RTS-53U	РЦ-53У	15,6 x 6,3	4,6	1,25	0,175	60
RTS-55	РЦ-55	15,6 x 12,5	9,5	1,22	0,56	36
RTS-57	РЦ-57	16,6 x 17,8	17	1,25	1	18
RTS-59	РЦ-59	16 x 50	44	1,25	3,0	12
RTS-63	РЦ-63	21,0 x 7,4	11	1,25	0,35	24
RTS-65	РЦ-65	21,0 x 13,0	18	1,22	1,1	36
RTS-73	РЦ-73	25,5 x 8,4	17	1,25	1,1	24
RTS-75	РЦ-75	25,5 x 13,5	27	1,22	1,8	36
RTS-82	РЦ-82	30,1 x 9,4	30	1,25	1,5	24
RTS-83	РЦ-83	30,1 x 9,4	28	1,25	1,8	24
RTS-83H	РЦ-83Х	30,1 x 9,4	25,3	1,25	1,5	18
RTS-85	РЦ-85	30,1 x 14,0	39	1,22	2,8	36
RTS-85H	РЦ-85Х	30,1 x 14	39,5	1,22	2,5	18
RTS-93	РЦ-93	30,6 x 60,8	170	1,25	13,6	36
RTS-93S	РЦ-93Ц	30,6 x 60,8	170	1,25	13,6	63
2RTS53-10RTS53	2РЦ53-10РЦ53	15,6H16-72	10-50	2,5-12,5	0,25	15
2RTS-10RTS55	2РЦ55-10РЦ55	162H28-132	20-98	2,44-12,2	0,5	24
2RTS63-10RTS63	2РЦ63-10РЦ63	21,6H18-81	20-113	2,5-12,5	0,55	18
2RTS65-10RTS65	2РЦ65-10РЦ65	21,0H29-137	37-183	2,44-12,2	1	24
2RTS73-10RTS73	2РЦ73-10РЦ73	26,1H20-91	36-176	2,5-12,5	1	18
2RTS75-10RTS75	2РЦ75-10РЦ75	26,1H30-142	56-280	2,44-12,2	1,5	24
2RTS83-10RTS83	2РЦ83-10РЦ83	30,7H22-101	57-285	2,5-12,5	1,5	18
2RTS85-10RTS85	2РЦ85-10РЦ85	30,7P31-147	84-420	2,44-12,2	2,5	24
4RTS57	4РЦ57	18,9 x 73,0	85	5	0,54	12
5RTS53U	5РЦ53У«Мотив»	17,1 x 41,0	42	6,25	0,02	60
7RTS53U	7РЦ53У	17,3 x 53,5	50	8,75	0,1	54
5RTS83H	5РЦ83Х	30,7 x 52,0	142	6,25	1,5	9
6RTS83H	6РЦ83Х	30,7 x 62,0	171	7,5	1,5	9
9RTS83H	9РЦ83Х	30,7 x 91,0	256	11,25	1,5	9
2401		26 x 6 x 15	7	2,5	0,1	30
2402		26 x 6 x 25	12,5	2,5	0,2	30
2403		26 x 6 x 35	17,7	2,5	0,3	30
3601		6,2 x 80	10,6	3,75	0,1	30
3602		26 x 6 x 35	17,7	3,75	0,2	30
BOR	БОР	24,5 x 53,5	75	7,5	0,2	12
PRIBOY-2S	ПРИБОЙ-2С	137,5x80x25,5	50	9,4	1,98	30
PRIBOY-2K	ПРИБОЙ-2К	137,5x80x25,5	50	9,4	1,98	18
ACTCSIYA	АКЦИЯ	24,2 x 60	82	7,5	0,2	15
6RTS63	6РЦ63	89,2x24,8x29,6	145	7	1	9
6RTS53	6РЦ53	34x18,4x26,6	40	7	0,19	9
12RTS63	12РЦ63	71x46x105	91	15,5	1,8	9
3RTS93	3РЦ93	30,5 x 188	55	3,75	7	20

* Современные ртутно-цинковые элементы разработаны С. Рубенсом (США) в начале 1940-х гг.; благодаря высокой эффективности предложенной им конструкции «пуговичных» (дисковых) элементов широкое производство их было налажено в США в годы 2-й мировой войны, а в других странах – после войны [2].

** Возможно изготовление секций и батарей с необходимыми напряжением и габаритными размерами (напряжение достигается $1,25 \times K$, где K – количество элементов). Для малогабаритных приборов созданы модернизированные элементы типов РЦ-31С, РЦ-33С (они работают 1,5 года), РЦ-55УС (работают 5 лет) [30]. Первые два элемента применяются для питания наручных часов; элементы РЦ-55УС предназначены для медицинской аппаратуры, в том числе для вживляемых медицинских приборов. Элементы РЦ-83Х и РЦ-83У – холодостойкие, РЦ-82Т и РЦ-84 способны работать при температуре до +70°C. Есть модификации элементов, в которых вместо цинкового порошка (отрицательный электрод) используются сплавы индия и титана.

В ртутно-цинковых элементах (по отечественной номенклатуре – это в основном элементы типа РЦ), выпускаемых в виде герметичных устройств малой емкости дисковой и цилиндрической конструкций, активная масса положительного электрода (анода) состоит из оксида ртути (HgO) с добавкой (5-15%) тонко очищенного графита; отрицательного электрода (катада) – из порошкообразного цинка с небольшим количеством ртути (амальгамированный цинк). Активная масса положительного электрода запрессовывается в корпус элемента, а отрицательная – в крышку.

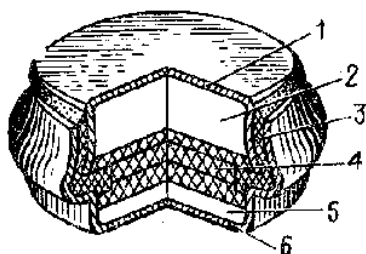


Рис. 1. Устройство ртутно-цинкового элемента.

1 – крышка (отрицательный полюс), 2 – цинковый электрод, 3 – резиновое уплотнительное кольцо, 4 – бумага, пропитанная электролитом, 5 – ртутный электрод, 6 – корпус (положительный полюс)

Перед сборкой гальванического элемента между корпусом и крышкой помещается прокладка из пористой бумаги, пропитанная электролитом, состоящим из (обычно 40%-го) раствора KOH с оксидом цинка. Между корпусом и крышкой находится изолирующая резиновая прокладка, одновременно являющаяся герметизирующим уплотнением.

Таблица 5. Вещественный состав ртутно-цинковых элементов [28]

Компонент	% масс.
Оксид ртути (красный)	37
Ртуть металлическая	1
Графит	2
Цинк	11
Калия гидроксид	3,5
Оксид цинка	0,5
Лента 08КП-ОМ-2	31
Полипропилен	2
Прочие	12

Элементы типа РЦ в среднем содержат (от их общей массы) до 1% металлической ртути и до 37% оксида ртути (табл. 5). Масса этих элементов варьируется в пределах от 2-9 г (пуговичной конструкции) до 45-370 г (цилиндрической конструкции). Содержание ртути в ртутно-оксидных батарейках, производимых в США в начале 1990-х гг., составляло 33-50% (по массе) [94].

Важнейшими особенностями ртутно-цинковых элементов являются высокая удельная энергия, стабильное напряжение, высокие разрядные токи, широкий диапазон рабочих температур (от -36 до $+70^\circ\text{C}$), им не требуется время для «отдыха», они надежно работают в прерывистом и непрерывном режимах. Саморазряд элементов ртутно-цинковой системы в процессе хранения ничтожен: в период от 12 меся-

цев и до конца срока службы их работоспособность снижается не более чем на 10%, что наряду с ударопрочностью, устойчивостью к коррозии и при воздействии вибрации, способностью выдерживать значительный вакуум и повышенное давление определило их применение в военной, научной и медицинской технике, полевой аппаратуре (в контрольно-измерительных приборах, дозиметрической аппаратуре, слуховых аппаратах, часах, системах противопожарной сигнализации, радиозондах, геофизических устройствах и т. п.).

В щелочных марганцево-цинковых элементах цилиндрической конструкции (типа RL-316, RL-332, RL-343, или, по отечественной номенклатуре, А-316 и т. д.) положительным электродом является оксид марганца с добавлением графита, ацетиленовой сажи, электролита (в со-

Таблица 6. Вещественный состав щелочных марганцево-цинковых гальванических элементов (RL 332) [28]

Компонент	% масс.
Оксид Hg (II), в пересчете на ртуть	0,1-0,15 (35-52,5 мг)
Оксид марганца (IV)	20-27
Цинк	11-15
Гидроксид калия	7-9
Графит и смола	3,5-5
Сталь	40-47

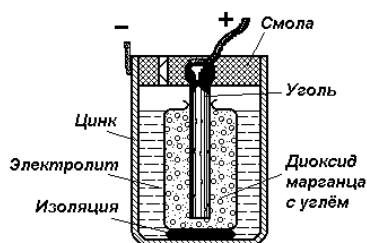


Рис. 2. Устройство марганцево-цинкового элемента цилиндрического типа.

став последнего входят едкий кали, оксид цинка, бихромат калия, карбонаты) (табл. 6, рис. 2). Отрицательный электрод изготовлен из однородной пастообразной смеси: цинковый порошок – 1000 г, оксид ртути – 15 г, крахмал картофельный – 45 г, электролит – 340 мл [28]. Таким образом, в составе отрицательного электрода присутствует до 1,1% HgO (1,5% от массы использованного цинка). В частности, в элементе RL-332 (его масса 35 г) содержится 66 мг оксида ртути; в элементе RL-343 (массой 70 г) – 154 мг HgO; в элементах пуговичной конструкции – не более 20-25 мг ртути. В батареях «Корунд» количество HgO (от их массы) составляет 0,5%, в некоторых батареях серии «Бакен» (их вес достигает 2,5 кг) – содержится 18-25 г ртути. Марганцево-цинковые источники тока используются в основном для электропитания аппаратуры освещения и связи, радиоприемников и радиостанций, фотоаппаратов, геофизических приборов, навигационного оборудования и др.

В последние годы ведущие мировые производители щелочных элементов совершенствуют технологии изготовления и конструктивные особенности изделий. В частности, максимально увеличивается

состав последнего входят едкий кали, оксид цинка, бихромат калия, карбонаты) (табл. 6, рис. 2). Отрицательный электрод изготовлен из однородной пастообразной смеси: цинковый порошок – 1000 г, оксид ртути – 15 г, крахмал картофельный – 45 г, электролит – 340 мл [28]. Таким образом, в составе отрицательного электрода присутствует до 1,1% HgO (1,5% от массы использованного цинка). В частности, в элементе RL-332 (его масса 35 г) содержится 66 мг оксида ртути; в элементе RL-343 (массой 70 г) – 154 мг HgO; в элементах пуговичной конструкции – не более 20-25 мг ртути. В батареях «Корунд» количество HgO (от их массы) составляет 0,5%, в некоторых батареях серии «Бакен» (их вес достигает 2,5 кг) – содержится 18-25 г ртути. Марганцево-цинковые источники тока используются в основном для электропитания аппаратуры освещения и связи, радиоприемников и радиостанций, фотоаппаратов, геофизических приборов, навигационного оборудования и др.

внутренний объем для активных компонентов путем уменьшения толщины изоляции и оболочки, оптимизируется реакция разряда элементов. Во многих изделиях корпус соединен с положительным электродом, и поэтому при работе последний не растворяется, благодаря чему значительно снижается вероятность вытекания электролита. К тому же корпус щелочных батарей является только выводом, а не электродом, как, например, в солевых батарейках. Отрицательным электродом служит масса цинкового порошка (в смеси с некоторыми присадками).

В странах ЕС в последние годы к продаже предлагались следующие типы сухих батарей, содержащих ртуть (табл. 7); на производство этих изделий использовалось порядка 8-9 т/год ртути [95].

Таблица 7. Типы ртутьсодержащих сухих батарей, предлагаемых к продаже на рынке стран ЕС [95]

Тип, форма	Основной материал	Кол-во ртути	Примечание
Первичные цилиндрические	Марганцево-щелочные (анод Zn, катод MnO ₂)	По предварительным данным - не более 0,025% по массе, сейчас свободны от ртути*	Цинк-углеродные батареи (сейчас ртуть не используется)
Первичные пуговичные	Ртутно-цинковые (цинк – анод, оксид ртути – катод)	32% масс.	Запрещены в ЕС с 1 января 2000 г.
	Оксидно-серебряные, марганцево-щелочные, воздушно-цинковые (разного назначения с цинковым анодом)	До 2% масс.	Оксидно-серебряные – в часах; воздушно-цинковые – в слуховых аппаратах.

* Надпись типа «mercury free», существующая на изделиях, обычно требует содержания ртути менее 0,005% масс., в некоторых странах (например, в скандинавских) требования к предельному содержанию ртути более жесткие. Основные страны-производители гальванических элементов и батарей – Великобритания, Япония, Германия, Индонезия, Китай, США (фирмы Duracell, Energizer, Rayovac, Philips, Sony, Varta, Panasonic).

Во многих странах снижение использования ртути в производстве элементов и батарей было обусловлено принятием специальных законодательных актов. В США, например, это «Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act» от 13 мая 1996 г. Европейская ассоциация производителей батарей еще в 1986 г. выступила с призывом к 1991 г. сократить содержание ртути в батарейках на 80% (Энергия, 1988, № 3). Дания в связи с этим призывом запретила изготовление и применение батареек с оксидом ртути. В Бельгии с 1990 г. введены строгие ограничения на содержание ртути в миниатюрных сухих батарейках, используемых в бытовых приборах (Энергия, 1988, № 6). Батарей, содержащие до 30% ртути, стали заменяться цинковыми (не более 1% ртути). В щелочных батареях ее количество не должно было превышать 0,15%.

В настоящее время в странах ЕС специальной директивой (*Council Directive 91/157/EEC of 18 March 1991* г.) с 1 января 1993 г. запрещены к продаже щелочные марганцевые батареи для длительного использования в экстремальных условиях, содержащие более 0,5% ртути по массе, а также все другие щелочные марганцевые батареи, содержащие более 0,025% ртути по массе. С 1 января 2000 г. запрещены к продаже батареи и аккумуляторы, содержащие более 0,0005% ртути (по массе) и пуговичные элементы (и батареи из них), содержащие больше 2% ртути (по массе). В Скандинавских странах лимит содержания ртути в первичных элементах установлен (с 2000 г.) в 1 ppm, хотя производители утверждают, что этот норматив ниже «природного уровня» в материалах, из которых изготавливаются изделия. Для перезаряжаемых батарей предел ртути установлен в 5 ppm. В европейских странах принято считать, что в батарейках, декларируемых как «mercury free», так называемый «природный уровень» ртути не превышает 3 ppm [95].

Технологические процессы и эмиссия ртути

В общем случае технологическая схема изготовления гальванических элементов состоит из трех основных групп операций: приготовление анодной массы, изготовление катода, сборка элементов. Приготовление анодной массы включает очистку (фильтрацию) ртути, взвешивание ртути, загрузку ее в смеситель, перемешивание композиционных материалов, выгрузку анодной массы, набивку дозаторов, чистку деталей смесителя. При изготовлении катода HgO, MnO₂ и графит из бункера загружаются в смеситель, полученная смесь направляется на дополнительную обработку, в ходе которой она компактируется. Затем приготовленные катод и анод поступают в отделение сборки элементов. Сборка элементов проводится на автоматических (полуавтоматических) линиях, на которых осуществляют дозировку анодной массы, заполнение корпуса элемента анодной массой, его герметизацию и т. д.

В ходе изготовления гальванических элементов ртуть эмитирует в воздух (в виде паров металла и пыли оксида ртути) при подготовке анодной массы и изготовлении катода, при сборке элементов, при обслуживании и ремонте оборудования; механические потери металлической ртути происходят при ее фильтрации, взвешивании, а также при приготовлении амальгамы. Обычно во всех рабочих помещениях имеется общеобменная приточно-вытяжная вентиляция, функционируют пылеулавливающие системы; фильтрация и взвешивание ртути осуществляются в вытяжных шкафах, а остальные технологические операции, в

том числе на автоматических линиях сборки, как правило, проводятся на оборудовании, не имеющего местных вытяжных устройств.

Данные, относящиеся к периоду активной деятельности элементного завода в г. Ельце, свидетельствуют о высокой эмиссии паров ртути в воздух рабочих помещений на всех этапах изготовления гальванических элементов [29, 46]. Так, в воздухе цеха по производству ртутно-цинковых элементов уровни паров ртути и оксида ртути превышали ПДК (предельно допустимую концентрацию) в 25 раз; ртуть в высоких концентрациях обнаруживалась в водных смывах со стен, пола, с рук и одежды рабочих. В воздухе цеха сборки марганцево-цинковых элементов содержания паров ртути были намного меньше, но, тем не менее, в среднем в 2 раза превышали ПДК. Наиболее высокие уровни паров ртути в воздухе наблюдались при загрузке металла в смеситель (табл. 8).

Таблица 8. Ртуть в воздухе помещения для изготовления анодной массы [29]

Технологическая операция	Число измерений	Концентрация ртути, мкг/м ³	
		Средняя	Максимальная
Фильтрация ртути	13	1	50
Взвешивание ртути	20	20	100
Загрузка ртути в смеситель	8	212	760
Перемешивание анодной массы	24	11	70
Выгрузка анодной массы	13	10	100
Набивка дозаторов	10	9	23
Мытье деталей смесителя	12	5	52
ПДК (рабочая зона, среднесменная)	-	5	
ПДК (рабочая зона, максимальная)	-	10	
ПДК (атмосферный воздух населенных пунктов)	-	0,3	
Типичный фон в атмосфере	-	0,010-0,015	

Технологические операции, осуществляемые при наполнении гальванических элементов анодной массой и при их сборке, сопровождаются меньшей эмиссией ртути в воздух. С точки зрения интенсивности поступления паров ртути в воздух рабочей зоны, как правило, наиболее опасной процедурой является техническое обслуживание и ремонт механизмов линии сборки (табл. 9). Пары ртути в повышенных уровнях фиксировались и в других производственных помещениях Елецкого элементного завода, у работников которого отмечалась хроническая ртутная интоксикация, преобладающая над другими профессиональными заболеваниями [46]. Повышенные уровни ртути обнаруживаются также в почвах территории завода и его окрестностей, в других районах г. Ельца [52]. Резкое снижение объемов производства гальванических элементов обусловили существенное снижение ее выбросов

в атмосферу. Так, если в 1992 г. в г. Ельце в атмосферу поступило 107 кг ртути (можно предположить, что подавляющая часть эмиссии было обусловлена деятельностью элементного завода), то в 1998 г. – 9 кг [52].

Таблица 9. Ртуть в воздухе помещений сборки элементов питания [29]

Технологическая операция	Место наблюдения	Количество наблюдений	Концентрация ртути, мкг/м ³	
			Средняя	Максимальная
Дозировка анодной массы и калибровка элементов	Линии сборки элементов - А	24	12	39
	Линия сборки элементов - Б	18	3	8
	Кондиционер	16	8	26
	Дверь в коридор	8	14	31
Ремонт механизмов линии сборки	Линия сборки-А	10	119	160
	Кондиционер	5	8	11
	Дверь в коридор	5	125	140

По данным [94], в 1984 г. суммарная эмиссия ртути в воздух рабочей зоны на одном из заводов США по производству ртутных пуговичных элементов составляла 95,17 г Hg/день, причем максимальные ее темпы были характерны для отделения подготовки катодной массы (до 42,46 г/день) и участка сборки элементов (до 28,58 г/день).

В производстве гальванических элементов вода питьевого качества используется для приготовления электролитов-паст и в гальванических отделениях для промывки деталей [55]. Свежая техническая вода идет на подпитку системы оборотного водоснабжения. Обратная вода расходуется на охлаждение сварочного оборудования и компрессоров. Химически загрязненные стоки проходят очистку на сооружениях реагентного типа, в состав которых входят усреднители, реакторы, отстойники или осветлители; осадок обрабатывается на фильтр-прессах или иловых площадках. Очищенные промстоки и бытовой сток направляют на городские очистные сооружения. Например, на ОАО «Энергия» промстоки поступают на заводские очистные сооружения (реагентный способ очистки), затем – на городские очистные сооружения (механическая и биологическая очистка) и сбрасываются в р. Быструю Сосну.

Распределение ртути при производстве гальванических элементов

Оценка баланса распределения ртути при производстве гальванических элементов, выполненная в 1990 г. для промышленных предприятий СССР, показала, что при изготовлении изделий в конечную про-

дукцию поступало 72,4% от общей массы использованного в данном производстве металла, а 27,6% терялось (с твердыми отходами, в канализацию, атмосферу) [1]. Данные (начало 1990-х гг.) по заводам в Новосибирске и Новокузнецке, производившим гальванические элементы, показывают, что эти предприятия суммарно выбрасывали в окружающую среду 770 кг ртути в год, из которых 40 кг приходилось на ее эмиссию в атмосферу, 60 кг поступало в водную среду, а основная часть – 670 кг – концентрировалась в твердых отходах [50]. Таким образом, структура потерь ртути выглядит следующим образом: 5,2% – выбросы в атмосферу, 7,8% – потери в канализацию, 87% – твердые отходы. Коренных изменений в технологии производства ртутьсодержащих элементов на российских предприятиях в последнее десятилетие не произошло, поэтому указанные показатели могут использоваться для расчета баланса распределения и эмиссии ртути в окружающую среду (табл. 10).

Таблица 10. Баланс распределения ртути при производстве гальванических элементов в России, уровень 2001 г.

Статьи баланса	Ртуть, кг	Доля от общего количества, %
Общее потребление ртути *	1000	100
Поступило в конечную продукцию	724	72,4
Технологические потери **, в том числе:	276	27,6
В атмосферу ***	14,4	1,4
В канализацию ****	21,5	2,2
В твердые отходы *****	240,1	24

* Включая оксид ртути в пересчете на металлическую ртуть.

** В свое время высокие потери ртути во многом объяснялись массовым характером производства элементов; не исключено, что в настоящее время технологические потери могут быть меньше (это, впрочем, вряд ли существенно изменит общую картину).

*** Определенная часть ртути поступает в атмосферу в составе пыли в виде HgO. (В США в конце 1980-х – начале 1990-х гг. эмиссия ртути в атмосферу при производстве гальванических элементов оценивалась в 1 кг на 1 т использованного металла; например, на заводе в Висконсине в производстве элементов и батарей ежегодно использовали 36,07 т ртути, ее ежегодная эмиссия составляла 36,3 кг; отмечается, что на этом предприятии применяются совершенные системы очистки выбросов. В 1990 г. в США при производстве батареек эмиссия ртути оценивалась в 34 кг, в 1992 г. – в 20 кг [94]. В стране тогда функционировало 15 заводов по производству гальванических элементов и батарей, причем в 1990 г. только 6 из них отчитались за выбросы ртути.)

**** Это, судя по всему, преимущественно механически теряемая мелкодисперсная металлическая ртуть, а также растворенная и связанная с взвесью сточных вод ртуть.

***** На отечественных заводах по производству гальванических элементов всегда был очень велик технологический брак (до 10% и более от общего производства изделий); бракованные элементы составляли основную массу образующихся твердых отходов.

Российский рынок гальванических элементов

В последние годы внутренний российский рынок первичных гальванических элементов и батарей практически полностью формиру-

ется за счет импорта, ежегодные объемы которого постоянно увеличиваются и в 2000-2002 гг. составляют не менее 11000 т (в таких единицах таможенная статистика учитывает торговлю гальваническими элементами [53, 54]). Основными импортерами их в Россию в указанные годы являлись Польша, Китай и Корея (суммарно до 65%), а также Япония, Бельгия, Тайвань, Германия и другие страны. Российский экспорт гальванических элементов невелик и, например, в 1999 г. составлял 24 т, в 2000 г. – 65 т (в основном в Украину и Казахстан).

В настоящее время в мире в наибольшем количестве производятся первичные щелочные марганцево-цинковые и углеродцинковые (включая воздушно-цинковые) элементы и батареи. Так, только компания *Energizer* за год продает 6 млрд. шт. углеродцинковых элементов питания и батареек. В Европе производство щелочных марганцево-цинковых элементов стало развиваться с 1980 г., причем уже в 1983 г. они составили уже 15% общего выпуска элементов и батарей. В последние годы щелочных элементов питания ежегодно продается более 10 млрд. шт., а их удельный вес на рынках, например, США и Канады составляет 80%, Японии – 65% [37]. По данным аналитиков компании «Мир батареек», тенденция потребительского рынка идет к все большему использованию щелочных элементов (типа RL03, RL6, RL14, RL20, 6RL61 и др.), что обусловлено увеличением количества устройств с высоким током потребления (фотоаппараты с галогенными фото вспышками, цифровые видеокамеры, электронные записные книжки, портативные проигрыватели мини-дисков и др.).

Как уже отмечалось, в странах ЕЕС с 1 января 1993 г. запрещены к продаже щелочные марганцевые батареи для длительного использования в экстремальных условиях с содержанием более 0,5% ртути по массе, а также все другие щелочные марганцевые батареи, содержащие более 0,025% ртути по массе. С 1 января 2000 г. запрещены к продаже батареи и аккумуляторы, содержащие более 0,0005% ртути по массе, и пуговичные элементы (и батареи из них), содержащие больше 2% ртути по массе; запрещено производство батарей и аккумуляторов, содержащих (по массе) более 0,0005% ртути, а также щелочных марганцевых батарей с содержанием (по массе) ртути более 0,025 % и, кроме того, батареи, содержащие (по массе) более 0,025 % кадмия и более 0,4% свинца [69]. Аналогичные ограничения существуют в США, Японии и других странах. Например, в США уже в 1992 г. предел ртути в щелочных батарейках был установлен в 0,05% (по массе) [96].

Анализ номенклатуры предлагаемых к продаже гальванических элементов в магазинах Москвы, Новгорода, Петрозаводска, Пскова, Санкт-Петербурга, Саранска, Смоленска, Пензы, некоторых городов и поселков Московской, Ленинградской, Пензенской и Псковской облас-

тей, Республики Мордовии показал, что среди предлагаемых изделий (в общей сложности до 250 типов) лишь единицы имели указание о том, что они содержат ртуть (например, цилиндрические батарейки фирмы *Konnoc Battery Industrial Co., Ltd.*, 0,009% ртути); на многих батарейках прямо указывалось на отсутствие в них ртути (таким образом, можно считать, что ее количество ниже «природного уровня», т. е. < 3 ppm).

На сайте *battery team*, в каталоге предлагаемых к продаже гальванических элементов и батарей, приведен перечень из 438 типов изделий (ведущих зарубежных фирм-производителей), среди которых 35% – щелочные элементы, около 20% – литиевые, 24% – серебряно-оксидные, 18% – цинково-углеродные, и только 4 вида названы ртутными (фирмы *Energizer*). Показательно, что объемы предлагаемых к поставке щелочных элементов цилиндрической конструкции измеряются от 1 тыс. до 100 тыс. шт., а ртутных – от 10 шт., что, безусловно, свидетельствует о незначительном ввозе их в Россию. В Европе большая часть ртути связана с пуговичными элементами (табл. 11). Следует отметить, что литиевые элементы (не содержат ртуть) составляют до 70% от поступающих на европейских рынок первичных пуговичных элементов.

Таблица 11. Ртуть в элементах пуговичной конструкции, предлагаемых к продаже в 2001 г. в ЕС (и Швейцарии) членами Европейской ассоциации производителей портативных батареек [95]

Тип элементов	Продажа, млн. шт.	Содержание ртути, %	Масса ртути, кг
Щелочные	12,3	0,45	205
Оксидно-серебряные	295	0,34	295
Воздушно-цинковые	243	1,24	1628
Общее	550	0,81	2128

Для оценки массы ртути, поступающей в Россию с импортными элементами и батареями, предположим (с определенной долей условности), что из 11000 т завозимых изделий примерно 40% приходится на долю щелочных элементов и батарей с содержанием ртути не более 0,025% (по массе). Расчеты показывают, что с таким количеством изделий в страну поступает примерно 1,1 т ртути, а с учетом поставок других ртутьсодержащих гальванических элементов и батарей (главным образом, очевидно, пуговичной конструкции) – порядка 1,5 т металла.

Эмиссия ртути в окружающую среду и проблемы утилизации гальванических элементов и батарей в России

В СССР и сейчас в России гальванические элементы и батареи в массовом порядке никогда целенаправленно (селективно) не изымались

из общего потока отходов потребления и, в лучшем случае, поступали (и продолжают поступать) на свалки отходов [34, 63, 64].

В г. Москве в конце 1990-х гг. в организациях и на предприятиях, по оценке ООО «НПП «Экотром», ежегодно использовалось до 1 млн. шт. (общей массой около 100 т) гальванических элементов и батарей (со средним содержанием ртути 0,1-1%), еще более 15 млн. шт. (общей массой около 1500 т) изделий использовалось населением. Из этого количества собиралось и утилизировалось порядка 1% изделий (отправлялись в ЗАО «НПП «Кубаньцветмет»). В последние годы в г. Москве только одна организация достаточно регулярно сдает в ООО «НПП «Экотром» на утилизацию ртутные батарейки (до 15 тыс. шт. в год). В 2003 г. в ООО «ЭП «Меркурий» (г. Санкт-Петербург) на утилизацию поступило 555 ртутных гальванических элементов. В 2001 г. общий вес собранных ООО «Мерком» гальванических элементов составил около 200 кг, а в 2002 г. в г. Москве и Московской области было собрано и утилизировано 1868 нормальных гальванических элементов (из которых извлечено 18 кг ртути). Недавно появилось сообщение, что Гринпис России организовал в московских магазинах *ИКЕА* пункты приема от населения отслуживших срок гальванических элементов и батарей [74], хотя о дальнейшей судьбе их ничего не говорится. Таким образом, подавляющая часть всех типов гальванических элементов и батарей, ежегодно выходящих в России из строя, в конечном счете поступает в отходы и вывозится на организованные (контролируемые) и неорганизованные свалки.

Согласно [92], щелочные элементы и батареи обычно служат 1 год, после чего 60% из них переходит в отходы, 2 года служит только 20%, а 3 года – всего 10%. Будем считать, что подавляющая часть всех производимых в России и завозимых в страну гальванических элементов и батарей в течение года выходит из строя. К тому же, нередки случаи поступления в продажу подделок (особенно в большом количестве производимых на подпольных заводах в Китае без соблюдения технологии и экологических требований), что ускоряет их поступление в отходы (наиболее часто подделываются батарейки марки *Panasonic*).

Общее количество ртути, которое в конечном счете поступает на свалки с использованными гальваническими элементами и батарейками, с учетом выше сказанного, составляет примерно 1,6 т (рис. 3). На схеме приводятся также условные оценки возможной эмиссии ртути в атмосферу и гидросферу при утилизации и захоронении гальванических элементов и батарей, но не учитывается вероятная эмиссия ртути в атмосферу при сжигании твердых бытовых отходов (потенциально способных содержать использованные гальванические элементы и батареи) на мусоросжигательных заводах (МСЗ), имеющих в некоторых городах России. Однако на МСЗ сжигается не более 2% от общей массы бытовых

отходов, ежегодно образующихся в стране. Можно предположить, что в сжигаемые здесь отходы попадает не более 1% от ежегодно используемых в России гальванических элементов и батарей (в сумме содержащих ~ 22 кг ртути). Согласно [95], при сжигании бытовых отходов 25% содержащейся в них ртути улетучивается в атмосферу, а оставшийся металл концентрируется в золе, которая вывозится на свалки.

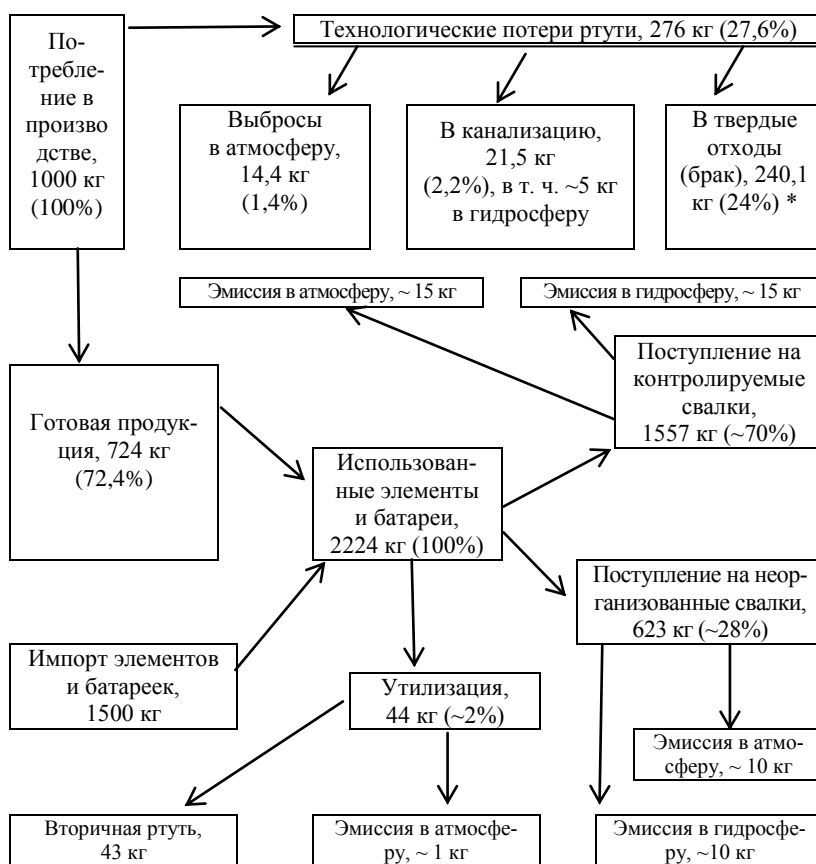


Рис. 3. Распределения ртути при производстве и использовании гальванических элементов и батарей в России, 2001 г. (* Определенное количество ртути из отходов в ходе их хранения эмитирует в атмосферу и в гидросферу; условно эмиссию можно оценить примерно в 2%, т. е., соответственно, по 5 кг/год.)

Таким образом, с определенной долей условности можно следующим образом представить баланс эмиссии ртути в окружающую среду при производстве и использовании гальванических элементов и

батарей в России (уровень 2001 г.): эмиссия в атмосферу – ~ 52 кг, поступление в гидросферу – ~ 35 кг, временное депонирование на полигонах и свалках – более 2100 кг (в том числе до 600 кг на неорганизованных свалках), временное депонирование в осадках сточных вод и шлаках – ~ 16 кг, производственные отходы (преимущественно бракованные изделия) – ~ 230 кг.

Необходимо отметить, что в настоящее время в европейских странах подавляющая часть ртути, содержащаяся в гальванических элементах и батареях, в составе использованных изделий размещается на полигонах и свалках, а доля ее рециклинга достигает 15% (табл. 12).

Таблица 12. Распределение ртути, содержащейся в батарейках, в странах ЕС (в ежегодно используемых батарейках содержится 9 т ртути) [95]

Статья баланса	т/год
Рециклинг ртути	1,35
Поступление ртути:	
В водные источники	0,00
В агропочвы	0,00
В атмосферу (доминирует сжигание отходов)	0,55
Захоронение на свалках	7,10

Как уже отмечалось выше, серьезную проблему представляют твердые отходы (главным образом бракованные изделия), в настоящее время складированные в районе бывших и действующих российских заводов-производителей гальванических

элементов и батарей. Так, по оценке М.Н. Борзых (личное сообщение), объемы твердых отходов на заводах, производивших марганцево-цинковые и ртутно-цинковые элементы, накопилось по 3-7 тыс. т твердых отходов, содержащих до 3-7 т ртути (ОАО «Энергия» в г. Ельце, завод «Сигнал» в г. Челябинске, НПО «Квант» в г. Москве и др.). В районе завода «Эластик» (Рязанская область) на открытой площадке складировано более 7 тыс. т бракованных марганцево-цинковых элементов с содержанием ртути в одном элементе до 0,1% [34], т. е. масса ртути в отходах достигает 7 т. Общее количество ртути, которая присутствует в накопившихся к настоящему времени отходах производства гальванических элементов и батарей, в целом по стране может, очевидно, оцениваться в 25-30 т. Поскольку условия хранения таких отходов нередко не соответствуют требованиям, то определенное количество ртути эмитирует в атмосферу (в теплое время года) и, судя по всему, поступает в грунтовые воды (например, весной).

В свое время специальным постановлением Совета Министров СССР (от 23 июля 1981 г. № 715 «О мерах по дальнейшему улучшению заготовки (сдачи), переработки лома и отходов цветных металлов») было поручено Минцветмету СССР совместно с Минэлектротехпромом, Минхимпромом и другими министерствами и ведомствами быв. СССР осуществить исследования и технико-экономические обоснования целе-

сообразности сбора и утилизации отработанных гальванических элементов. Работы по разработке технологий утилизации ртути содержащих элементов проводились в ряде организаций быв. СССР (Донецкий ВНИИвторцветмет, Никитовский ртутный комбинат, Ужгородский цинковый завод и др.).

Решением данной проблемы занимались также НИИ механизации (г. Красноармейск, Московская обл.) и ВНИИР (ныне НИЦПУРО, г. Мытищи, Московская обл.). В процессе осуществления указанных работ были разработаны технологический процесс и необходимое оборудование для термической демеркуризации ртути содержащих марганцево-цинковых элементов (типа А316, А332, А343). Созданная и прошедшая опытные испытания установка термической демеркуризации может также использоваться для утилизации других малогабаритных ртути содержащих изделий. В основу технологического процесса переработки бракованных и использованных марганцево-цинковых щелочных гальванических элементов положена двухстадийная переработка исходного материала [7, 8, 31, 32, 34] (рис. 4, табл. 13).

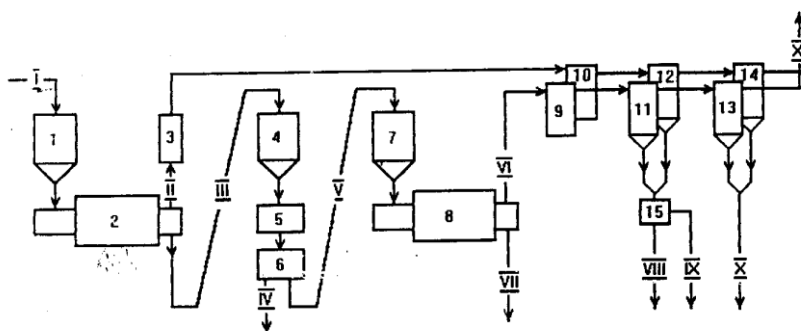


Рис. 4. Схема процесса утилизации ртути содержащих гальванических элементов.

Установки: 1 – загрузочная емкость для исходных гальваноэлементов, 2 – печь обжига, 3 – фильтр, 4 – загрузочная емкость для обожженных гальваноэлементов, 5 – дробилка, 6 – сепаратор магнитный, 7 – загрузочная емкость для марганцево-цинкового концентрата, 8 – печь демеркуризации, 9, 10 – фильтр-дожигатель, 11, 12 – блок конденсаторов, 13, 14 – блок адсорберов, 15 – сборник конденсата. Массопотоки: I – исходные гальваноэлементы, II – технологический газ, III – обожженные гальваноэлементы, IV – стальной лом, V – марганцево-цинковый концентрат, VI – технологический газ, VII – демеркурированный марганцево-цинковый концентрат (50% MnO_2 , Mn_2O_3 , 25% Zn, ZnO, 15% KOH, 10% C), VIII – ступа (содержание ртути до 70%), IX – вода, X – отработанный сорбент (содержание ртути до 10%), XI – сбросной газ (содержание ртути менее 0,01 мг/м³).

На первой стадии происходит вскрытие элементов, их частичная демеркуризация, перевод продуктов разложения органических веществ в газовую фазу и их последующее сжигание до углекислого газа и воды. Затем обожженные элементы (батареи) дробятся, отделяются стальные

детали, марганцево-цинковый концентрат измельчается и поступает на вторую стадию демеркуризации. Очистка технологических газов от ртути на обеих стадиях происходит автономно в конденсационных системах, состоящих из конденсаторов и адсорберов.

Таблица 13. Характеристика установки утилизации гальванических элементов

Характеристика	Значение
Производительность, кг/ч	170
Режим работы	непрерывный
Количество сбросного газа, м ³ /ч	80
Содержание ртути в исходном материале, % масс.	0,04-0,2
Содержание ртути в сбросном газе, мг/м ³	менее 0,01
Содержание ртути в марганцево-цинковом концентрате, %	менее 0,001
Содержание ртути в стальном ломе, %	менее 0,0005
Установленная мощность, кВт	250
Расход воды на охлаждение, м ³ /ч	2,5
Масса установки, т	28
Габаритные размеры (без вспомогательных помещений), м	30 x 12 x 10

Конечными продуктами переработки являются стальной лом, марганцево-цинковый концентрат, ртутная ступпа и адсорбент, сбросной газ с содержанием ртути ниже ее ПДК для рабочей зоны (т. е. < 10 мкг/м³). Промышленное оборудование для переработки ртутьсодержащих гальванических элементов включает три автономных блока: 1) установку обжига гальванических элементов (удаление воды, продуктов разложения полиэтилена и основной части ртути, очистка технологического газа); 2) установку измельчения и сепарации (измельчение корпусов обожженных элементов, разделение стальных деталей и марганцево-цинкового концентрата); 3) установку демеркуризации (дополнительный обжиг марганцево-цинкового концентрата и стального лома).

Федеральная программа «Отходы», утвержденная постановлением Правительства РФ (от 13 сентября 1996 г. № 1098), предполагала создание в Рязанской области (на заводе «Эластик», где, как сказано выше, складированы значительные объемы бракованных элементов и батарей) на базе указанной установки соответствующее предприятие по переработке ртутьсодержащих химических источников тока. К сожалению, это решение не было выполнено.

Определенным опытом переработки ртутных и ртутьсодержащих гальванических элементов и батарей обладает ЗАО «НПП «Кубань-цветмет» (пос. Холмский, Краснодарский край). Утилизация использованных и бракованных элементов и батарей осуществляется на металлургическом заводе в трубчатой вращающейся печи (ТВП-1) с раздель-

ной загрузкой либо ртутных, либо ртутьсодержащих (марганцево-цинковых) элементов и батарей без шихтовки сырья известью (рис. 5).

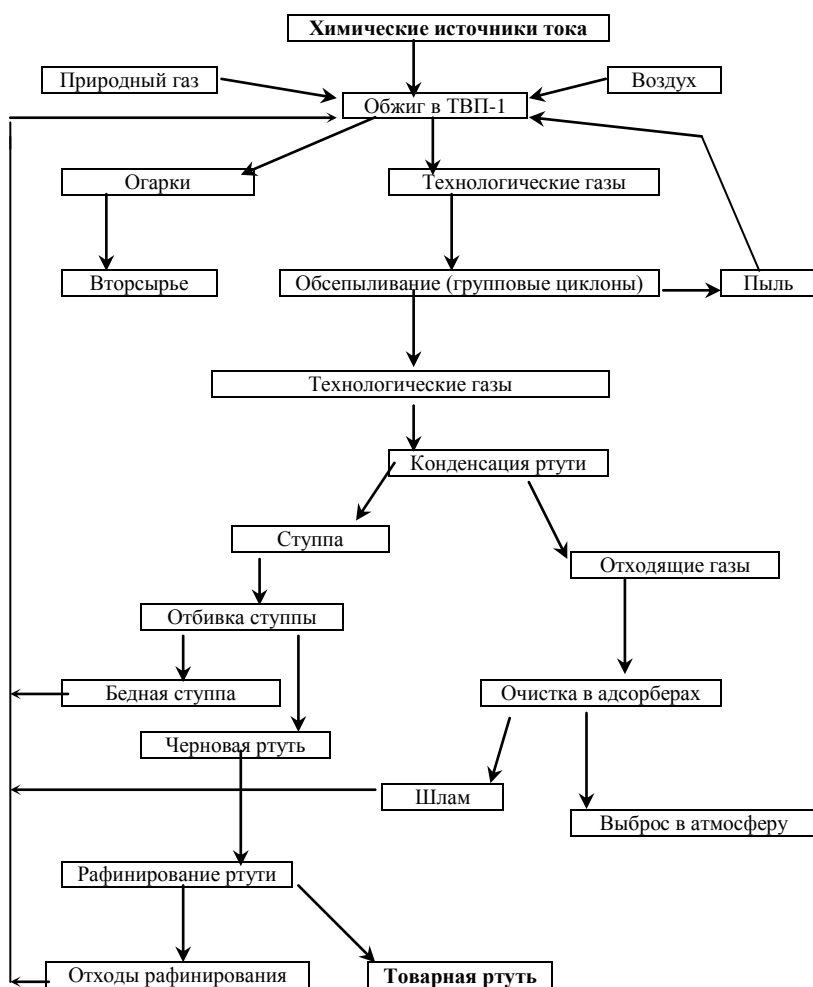


Рис. 5. Схема утилизации гальванических элементов в ЗАО «Кубаньцветмет».

Отходами данного процесса являются обожженные корпуса элементов (огарки, 0,34 т на 1 т отходов), содержащие около 45% железа, 55% цинка и менее 0,0002% (по массе) ртути. Огарки реализуются организациям по сбору и переработке лома цветных и черных металлов.

Необходимо отметить, что обе выше рассмотренные технологические схемы переработки гальванических элементов и батарей требуют

определенных улучшений, особенно в части доочистки отходящих в атмосферу газов. Использование таких технологий позволит в достаточно короткие сроки обезвредить практически все накопленные к настоящему времени на территории России отходы производства ртутных и ртутьсодержащих гальванических элементов и батарей. Для рациональной утилизации ежегодно выходящих из строя указанных изделий необходима, прежде всего, организация системы их селективного сбора и транспортировки к местам переработки.

В мировой практике известны примеры успешной реализации программ селективного сбора и переработки бытовых химических источников тока. В США, например, обязательным условием разработки и последующего внедрения таких программ является предварительное решение вопросов сбыта собираемых батареек и экологической безопасности используемых для их переработки технологических процессов. В некоторых штатах США приняты законы, запрещающие продавать ртутные элементы и батарейки. Все это позволило практически полностью исключить поступление «батарейной» ртути в муниципальные твердые отходы (табл. 14).

Таблица 14. Оценка поступления ртути в муниципальные твердые отходы [94]

Батарейки	1970	1975	1980	1985	1989	1995	2000
Щелочные	3,7	34,5	143,5	319,6	380,5	**	0,0
Ртутно-окисидные	273,9	261,1	242	213,4	178,3	**	**
Другие *	4,4	4,3	4,1	4,1	4,7	**	0,0
Все батареи	282	299,9	389,6	537,1	563,5	**	**
Все отходы в целом	382,6	417,8	496,7	662,6	643,2	206,5	131,2

* Серебряно-окисидные, воздушно-цинковые (преобладают), углерод-цинковые.

** После 1992 г. некоторые штаты ограничили содержание ртути в щелочных батарейках и(или) запретили продажу ртутных батареек. Потребление ртути промышленностью гальванических элементов и батарей в 1994 г. составило около 6 т. Федеральный закон ограничивает использование ртути в батарейках с мая 1996 г.

В Японии еще в 1980-х гг. особое внимание уделялось объединению усилий промышленных и административных кругов, а также потребителей для разработки эффективных мер по предотвращению загрязнения окружающей среды поллютантами, содержащихся в химических источниках тока [71]. Потребность в ртути в стране уже тогда в основном удовлетворялись за счет ее извлечения из отходов и за счет импорта. В 1983 г. Японская ассоциация фирм-изготовителей сухих батарей разработала программу, направленную на уменьшение уровня загрязнения окружающей среды ртутью, содержащейся в гальванических элементах, главным образом путем снижения количества этого металла во вновь выпускаемых изделиях. В г. Суита (город-спутник

Осаки) разработан и осуществляется план утилизации отходов, по которому сбор последних производится с разделением на несколько видов, в том числе отдельно собираются так называемые опасные или трудноперерабатываемые отходы (медицинские термометры, гальванические элементы и др.), а также бытовые электроприборы [69]. В городе функционирует Центр рециркуляции отходов, в задачи которого входит организация раздельного сбора отходов и их последующая переработка.

Французские фирмы *SNAM* и *SAVAM* при утилизации никель-кадмиевых батарей используют закрытый термический процесс; получаемые при этом Ni-Fe отходы направляются на сталелитейные заводы или подвергаются переплавки для получения ферроникелевого сплава. Применяемая технология предусматривает непосредственное получение ферроникеля, а кадмий при этом извлекается в виде оксида 99%-ной чистоты. При переработке жидких и порошкообразных отходов производства Ni-Cd батарей используется электрохимический процесс (*Metal Bull.*, 1990, № 7482). В Швейцарии в лабораторных условиях апробирована технология переработки отходов производства портативных аккумуляторных батарей. На первой стадии из отходов отделяют составляющие с высоким содержанием ртути. Затем проводят измельчение и мокрое разделение. Крупные фракции подвергают гравитационному и магнитному обогащению, в результате чего получают Fe, Zn, Cu, бумагу, пластик. Тонкие фракции выщелачивают серной кислотой с целью получения Zn, Mn, Cu и Cd (*Hydrometallurgy*, 1989, 22, № 3).

Интересен опыт Испании, где около 13 тыс. почтовых отделений в начале 1990-х гг. начали сбор использованных бытовых химических источников тока, содержащих ртуть и кадмий (Мир на ладони, 1991, 4, № 2). Затем изделия отправлялись в центры промышленной переработки отходов. В Финляндии отработанные гальванические элементы принимаются на бензоколонках, в торгующих ими магазинах, собираются специальной службой, имеющей точный график посещения жилых кварталов (*Зеленый мир*, 1998, № 3). В Великобритании в 1982 г. при переработке использованных гальванических элементов и батарей было извлечено порядка 18-21 т ртути, или около 21% от ежегодного объема металла, использованного в тот период времени при производстве указанных изделий [72]. В Бельгии в начале 1990-х гг. были налажены централизованный сбор и переработка использованных гальванических элементов и батарей (*Энергия*, 1988, № 6).

Большинство известных к настоящему времени технологий утилизации гальванических элементов основаны на пирометаллургическом способе, в результате которого получают отходы и субпродукты, требующие дополнительной переработки. В последние годы французской компанией *Zimaval* был разработан процесс, основанный на гидроте-

таллургии в щелочной среде, обеспечивающий утилизацию составных материалов гальванических элементов на 98% (БИКИ, 05.08.00). Данная технология позволяет отделить различные компоненты не только бытовых, но и промышленных гальванических элементов. На первой стадии изделия подвергаются дроблению. Затем с помощью грохочения осуществляется отделение тяжелых фракций (железа, листового цинка, цветных металлов, бумаги, пластмасс) и легких – цинкового порошка, оксидов цинка, марганца и ртути. Последние помещаются в щелочной раствор, из которого извлекают чистые цинк, марганец, ртуть и углерод, которые могут утилизироваться в промышленности. В середине 2000 г. ожидался ввод в эксплуатацию завода по переработке 3-4 тыс. т батареек в год (инвестиции в строительство составили 50 млн. франков).

Ртутьсодержащие приборы

Еще относительно недавно ртуть в значительных количествах использовалась при изготовлении различного электрооборудования (ртутных переключателей, датчиков, герконов и др.), ртутных вентилях, манометров, барометров, применялась в ртутных насосах, пикнометрах и некоторых других приборах и изделиях.

Общая характеристика современного использования ртутьсодержащих приборов

В настоящее время в России массовое производство многих из выше названных приборов по различным причинам прекращено. Тем не менее некоторые из них, изготовленные в предыдущие годы, все еще продолжают использоваться в различных сферах бытовой и производственной деятельности. По оценкам МГУП «Промотходы», только в г. Москве в настоящее время используется более 6000 т изделий (приборов) радиоэлектронной, электротехнической и медицинской промышленности, содержащих ртуть и ее соединения [27]. На предприятиях г. Омска насчитывается порядка 16 тыс. различных приборов, содержащих более 250 кг ртути [88]. По сведениям [58], в Краснодарском крае в ртутьсодержащих приборах (манометрах, игнитронах и т. д.), которые имеются на предприятиях и в организациях, находится около 20 т металлической ртути. О масштабах наличия ртутьсодержащих приборов и изделий свидетельствуют данные, полученные для Швеции (табл. 15). Безусловно, что в целом по России количество ртути, присут-

ствующей в различных приборах и изделиях, хранящихся или используемых в промышленности и в быту, будет многократно больше

Таблица 15. Запасы ртути в электрическом оборудовании в Швеции [95]

Оборудование	Кол-во Hg, тонны
Электрические и технические изделия, хранящиеся на промышленных предприятиях, включая термометры и другие КИП	27-32
Электронные детали в различных изделиях	2-3
Тепловые индикаторы, дверные звонки, внутренние и наружные термометры, барометры и т. д., используемые в быту	1-2
Выпрямители для силовых морских кабелей	?
Ртутные компоненты в автомобилях	1
Переключатели	0,3

В ряде стран некоторые ртутьсодержащие приборы и электротехническое оборудование по-прежнему производятся в массовом порядке. Так, в 1998 г. в странах ЕС на производство контрольно-измерительных приборов (без учета термометров) использовано 4 т ртути [95]. В Чехии текущее потребление ртути на производство термометров и сфигмоманометров составляет 1,5-2,5 т/год. В Великобритании ежегодно продается до 5700 сфигмоманометров (содержащих 485 кг ртути) и порядка 875 барометров (35 кг ртути). Как известно, для калибровки современных автоматических приборов используются ртутные манометры и вакуумметры. Ртутный сфигмоманометр рассматривается как «золотой стандарт» и его используют для поверки автоматических изделий. В быту и метеослужбах многих стран широкое применение находят ртутные барометры. В США и странах Зап. Европы достаточно широко производятся некоторые типы ртутных переключателей и датчиков. Ртуть присутствует в мобильных телефонах, а также в компьютерах (до 0,0022% от их общей массы), где входит в состав электронных ключей и плоских мониторов [85]. Ртуть является рабочей жидкостью в пикнометрах, порометрах, порозиметрах, капилляриметрах, причем указанные приборы производятся до настоящего времени и даже импортируются в Россию.

В 1993 г. в Университете Британской Колумбии был построен жидкий телескоп (*Liquid Mirror Telescope, LMT*), занявший 13-е место в мире по величине зеркала, диаметр которого достигает 6 м [73]. Важнейшая особенность телескопа в том, что его зеркало – жидкое. Плоская емкость, играющая роль зеркала, до краев наполнена ртутью. Над ней установлен штатив с необходимым оптическим оборудованием для получения изображений. Главным преимуществом таких телескопов является их стоимость. В частности, ртутный телескоп обошелся всего в 1 млн. долл., тогда как изготовление обыкновенного телескопа того же масштаба обошлось бы минимум в 100 млн. долл. Создатели ртутного

телескопа считают, что распространение ртутной технологии позволит многим исследовательским центрам иметь собственные телескопы.

В табл. 16 приведены типичные содержания ртути в различных приборах, которые в настоящее время в тех или иных масштабах используются и(или) поступают в продажу в странах Западной Европы.

Таблица 16. Типичные содержания ртути в некоторых приборах [95]

Изделие	Количество ртути, граммы
Медицинские термометры	0,5-1,5
Промышленные и специальные термометры	10
Бытовые термометры	0,5-2,25
Газометры	До 25
Сфигмоманометр	85
Гирокомпасы	15-400
Манометр	До 150
Барометр	40-1000
Порозиметр	1500
Манометр энвайроментальный	3000
Датчик давления	8000

Ртутные переключатели

Ртутные переключатели (ртутные выключатели, датчики, герконы) используются для коммутации (включения и выключения) электрических цепей в устройствах различного назначения при определенных углах их поворота или под воздействием внешних магнитных полей (в

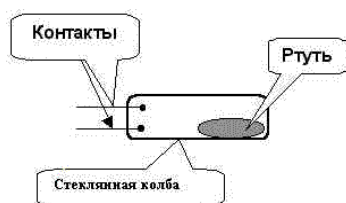


Рис. 6. Схема ртутного переключателя.

различных установках, системах дистанционного и автоматического управления, в системах сигнализации и т. д.) [59]. Ртутный переключатель представляет собой стеклянную ампулу с впаянными в нее контактами и содержащей определенное количество ртути (рис. 6). В некоторых переключателях колба выполнена в форме кольца. Ртутные датчики не поддаются коррозии; нет

также необходимости использовать дополнительное давление; наличие ртути обеспечивает малое контактное сопротивление и предотвращает «дребезг» контактов – их вибрацию при размыкании и замыкании.

В СССР основным производителем ртутных переключателей являлся Клинский завод термометров, ныне ОАО «Термоприбор» (табл.

17). Во второй половине 1990-х гг. массовое изготовление ртутных переключателей в России было прекращено. Тем не менее в настоящее время ртутные переключатели и датчики по-прежнему используются в различных устройствах, в том числе, в некоторых типах бытовых электрических звонков, в системах охранной сигнализации зданий, в автосигнализации и др. Ртутные переключатели применяются в пиротехнике [41], при конструировании различных установок [86] и т. д.

Таблица 17 Ртуть в переключателях, производимых в СССР и России [28, 39]

Марка	Ртуть, граммы
Переключатель ПР-3А, пятиконтактный трехпозиционный (для сигнальных устройств теплоэнергетических приборов)	4,393
Переключатель ПР-4 «Меркойд», четырехконтактный	6,249
Переключатель ПР-5, двухконтактный	3,365
Переключатель ПР-8, двухконтактный плунжерный	4,807
Переключатель-ПР-12, плунжерный	23,46
Переключатель ПР-13	14,73
Переключатель ПР-15, кольцевого типа	14,73
Переключатель ПР-17, ртутный магнитный двухконтактный (для инкубаторов)	0,89
Переключатель специальный ПР-18а, двухконтактный	11,89
Переключатель ПР-20, кольцевого типа (цепь электротока в дождевальном машине «Фрегат»)	8,4
Выключатель ВРМ-5 РП-7, ртутный магнитный, в 2-х исполнениях	0,879
Среднее содержание ртути	8,526

Необходимо отметить, что на веб-сайтах некоторых торговых (российских и украинских) организаций к продаже регулярно предлагаются ртутные переключатели (судя по всему, реализуются старые запасы этих изделий, в свое время изготовленных на Клинском термометровом заводе). На официальном сайте ОАО «Термоприбор» также рекламируются ртутные переключатели (не исключено, что указанные изделия производятся по разовым заказам предприятий).

В странах ЕС текущая (уровень 2000-2001 гг.) продажа ртутных переключателей составляла порядка 5-10 млн. штук в год (основное производство их сосредоточено в Бельгии, Великобритании, Германии). Так, в Великобритании продается до 1 млн. переключателей в год. Ртуть является составной частью различного электроконтрольного оборудования, которое в той или иной степени эксплуатируется в странах Западной Европы (табл. 18).

В США ртуть в значительных масштабах использовалась (и, судя по всему, продолжает применяться) при производстве электрических переключателей (настенных и особенно для термостатов) и ртутных датчиков (главным образом для автомобильных электросистем) [94]. В

частности, в стране для производства различных электроустройств и переключателей в 1963-1975 гг. ежегодно использовалось по 103 т ртути, в 1980 г. – 106 т, в 1985 – 95 т, в 1990 г. – 70 т ртути, в 1993 – 83 т, в 1994 г. – 79 т, в 1995 г. – 84 т [98].

Таблица 18. Типичное количество ртути, содержащейся в электроконтрольном оборудовании, используемом в странах Западной Европы [95]

Изделие	Ртуть, граммы
Современный ртутный переключатель	0,01-1
Тепловой сенсор (для газового оборудования)	2,5
Бесшумные переключатели (для света) *	2,6
Различные (старые) переключатели	до 130
Ртутные наклонные переключатели (для термостатов) *	3-6
Лампочки для холодильников *	2
Переключатели для стиральных машин *	до 2
Автомобильный электродатчик *	0,7-1,5 (среднее 0,8)
Автомобильный ABS-датчик	~ 3
Автомобильный противоугонный датчик	1
Ртутные вентили *	до 5000 (среднее 250)

* Устаревшее оборудование.

Интересно отметить, что в США эмиссия ртути при производстве ртутных электропереключателей оценивалась (согласно ЕРА, 1973) в 4 кг на 1 т использованного металла [91]. В 1995 г. общая эмиссия ртути в США для данного производства составила 0,3 т. Главным производителем термостатов в США является компания *Honeywell, Inc.* В каждом электропереключателе для термостатов содержится порядка 3,2-3,8 г ртути, в каждом настенном электропереключателе – около 3 г ртути. В США в составе вышедших из строя переключателей, выбрасываемых в муниципальные твердые отходы, поступало в 1987-1989 гг. – ежегодно по 0,39 т ртути, в 1995 г. – 1,93 т, в 2000 г. – 1,93 т. Эти расчеты основаны на предположении, что все выходящие из строя изделия не утилизируются. Специальные исследования, выполненные в США, показали, что 10% электрических переключателей выбрасывается после 10 лет работы, 40% – после 30 лет, 50% – после 50 лет работы; средняя продолжительность работы термостатов установлена в 20 лет. Основываясь на этих фактах, авторы известного Доклада конгрессу США следующим образом оценивают поступление ртути в муниципальные твердые отходы с вышедшими из строя термостатами: 1970 г. – 4,8 т, 1975 г. – 6,1 т, 1980 г. – 6,3 т, 1989 г. – 10,1 т, 1995 г. – 7,3 т; в 2000 г. – 9,3 т; с выключателями (настенными) ежегодная поставка ртути в бытовые отходы в 1970-1989 гг. составляла 0,36 т, в 2000 г. – 1,7 т [94]. Согласно [70], в 2001 г. в 48 штатах США было собрано 48215 вышедших из строя термостатов (переключатели которых содержали более 182 кг ртути), что

свидетельствует о незначительной доле утилизируемых изделий. В 1994 г. основной производитель термостатов в США компания *Honeywell, Inc.* анонсировал пилотный проект в Миннесоте по рециклингу термостатов [94]. В стране известно еще несколько проектов, направленных на переработку выходящих из строя термостатов и переключателей.

В последние годы в России к продаже предлагаются зарубежного производства (например, фирмы *Assemnech*, входящей в промышленную группу *Comus International Group*) ртутные контактные датчики вибраций и перемещения, ртутные датчики наклона в стеклянной колбе и пластмассовом корпусе для монтажа на поверхность (с пометкой «*Mercury is a toxic, therefore this device NOT be cut open*», т. е. «Ртуть токсична, поэтому это устройство нельзя вскрывать») [82]. Сообщалось также, что группа компаний «Электронприбор» (г. Рязань) «производит и поставляет» ртутные магнитоуправляемые контакты МКСР-45181, а ООО «Аванти» (г. С.-Петербург) является дистрибьютором (оптовая торговля) реле-контактов ртутных магнитоуправляемых герметизированных (ртутных герконов) [90].

В 2001 г. в США практически на каждом выпущенном легковом автомобиле и легком грузовике были установлены ртутные переключатели (размещаемые под капотом и под крышкой багажника, при поднятии которых происходит замыкание сети электроосвещения автомобиля), число которых достигало 14 млн. шт. [97]. Среднее количество ртути в одном автомобильном переключателе составляет примерно 0,8-1 г, т. е. ее общее количество, использованное для производства датчиков, составляет не менее 11 т. В 2002 г. импорт легковых автомобилей в Россию составил 127 тыс. штук [6]. Доля автомашин, поставляемых непосредственно из США, не превышает 5%. Однако известно, что на многих автомобилях, завозимых из других стран, в сигнально-охранном и электрооборудовании также установлены ртутные датчики. Очевидно, что с такими изделиями на территорию России ежегодно завозится, как минимум, несколько десятков килограммов ртути.

В 1998-2001 гг. в ООО «НПП «Экотром» на утилизацию ежегодно поступало (главным образом от крупных предприятий и организаций г. Москвы) до 2000 ртутных переключателей, суммарно содержащих порядка 16-20 кг ртути. В 2002 г. ООО «Мерком» было утилизировано 282 герконов, из которых извлечено 4,3 кг ртути. Количество ртутных переключателей и датчиков, ежегодно используемых (выбрасываемых) в частном секторе, в различных организациях и на предприятиях страны точному учету не поддается. Можно предположить, что их ежегодное количество в целом для всей страны достигает нескольких десятков тысяч штук (в сумме они содержат не менее 0,5 т ртути), причем утилизируется (с получением вторичной ртути) не более 10-15% процентов из-

делий. Таким образом, примерно 350-400 кг ртути в составе выбрасываемых ртутных переключателей поступает (в лучшем случае) на свалки отходов, причем порядка 5% (15-20 кг) из указанного количества металла способно, очевидно, эмитировать в атмосферу.

Ртутные вентили

Ртутный вентиль (ртутник – в терминологии 1920-40-х гг.) – обобщенное название ионных приборов самостоятельного дугового разряда, пропускающих ток только в одном направлении, с одним катодом, заполненным жидкой ртутью, с одним (одноанодный вентиль) или несколькими (многоанодный вентиль) рабочими анодами и с одним или несколькими вспомогательными электродами, предназначенными для зажигания дуги [15]. По методу управления моментом зажигания дугового разряда ртутные вентили разделяются на игнитроны (со вспомогательным электродом, управляющим моментом зажигания основного дугового разряда) и экситроны (с однократным возбуждением катодного пятна).

В свое время игнитроны (в том числе цельнометаллические с водяным охлаждением) широко использовались в ионных электроприводах, импульсных модуляторах, электросварочной аппаратуре, в различной коммутационной аппаратуре для цепей выпрямления в непрерывном и прерывистом режимах [12, 16-19]. Экситроны были предназначены для преобразования тока промышленных и повышенных частот, а также (импульсные экситроны) применялись в качестве коммутатора в индуктивных накопителях энергии и в линейных модуляторах.

На рис. 7. приведена схема игнитрона типа И-50/1,5, представляющего собой одноанодный управляемый вентиль с ртутным катодом, предназначенный для работы в машинах контактной электрической сварки (производитель этого прибора обозначен аббревиатурой ГКРЭ).

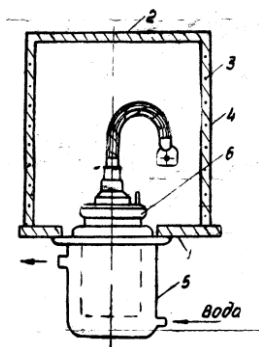


Рис. 7. Схема игнитрона типа И-50/1,5 [60].

1 – пластина, 2 – коробка, 3 – нагревательная спираль, 4 – асбестовая прокладка, 5 – водная рубашка, 6 – игнитрон (на документе, из которого взята схема, приведены особые указания: «при включении игнитрона после транспортировки или хранения необходимо предварительно согнать всю ртуть из анодной камеры в катодный стакан. Для этого необходима тренировка игнитрона при низком напряжении до 50 в и номинальном токе в течение 30-60 мин. или подогрев игнитрона в печи 30 мин. с постепенным подъемом температуры до 100-130°С, при одновременном охлаждении водой катодного стакана игнитрона (см. эскиз печи)»).

Количество металлической ртути в игнитронах изменяется от 10-250 г до 2-5 кг (табл. 19).

Таблица 19. Характеристики некоторых игнитронов [28]

Марка	Высота, мм	Диаметр, мм	Масса, кг	Масса ртути, кг
И-70	18	8	2	0,25
И-140	20	10	3,5	0,6
И-200	280	145	5	0,8
И-350	360	180	7	1

Известны также ионные приборы несамостоятельного дугового разряда – тиратроны, представляющие собой трехэлектродный прибор, содержащий накаливаемый оксидный катод, металлический или графитовый анод и расположенную между ними управляющую сетку [23, 24, 56]. При отрицательном потенциале тиратрон обладает вентильным свойством, что и использовалось в преобразовательных установках (например, выпрямительные ртутные тиратроны типа ТР-6/15 и ТР-40/15).

Многоанодный ртутный вентиль или комплект одноанодных ртутных вентилях, объединенных в одно конструктивное целое и предназначенных для преобразования переменного тока в постоянный, называют ртутным выпрямителем [15]. Выпрямительный агрегат – агрегат, состоящий из ртутного выпрямителя, главного (анодного) трансформатора и аппаратуры, необходимой для пуска и работы выпрямителя. В свое время было известно несколько видов ртутных выпрямителей [15]: 1) стеклянные, РС, 2) стеклянно-металлические с водяным охлаждением катоды, РСВ, 3) металлические запаянные с воздушным охлаждением, РМ, 4) металлические запаянные с водяным охлаждением, РМВ, 5) металлические с вакуумными насосами (разборные) с воздушным охлаждением, РМН, 6) металлические с вакуумными насосами (разборные) с водяным охлаждением. РМНВ. Практически до начала 1980-х гг. ртутные выпрямители широко использовались в промышленных установках (выпрямительных агрегатах) разной мощности и различного назначения, на транспортных тяговых подстанциях (обслуживающих трамвайные и троллейбусные линии, метро, железные дороги), в агрегатах сварочных (выпрямитель сварочный), на магистральных электропроводах переменного тока, для электролиза в цветной металлургии и химической промышленности и др.

В СССР внедрение ртутных выпрямителей в практику связано с работами В. П. Вологодина, которые были выполнены в 1921-1922 гг. [78]. Необходимо отметить, что в СССР даже в конце 1930 гг. для получения постоянного тока широко использовались мотор-генераторы, и для перехода к стратегическим преобразователям электрической энергии в стране была особая потребность в ртутных вентилях для устано-

вок, питающих конкретные сети транспорта, линий электропередач и т. д. Наиболее перспективным виделось применение статической преобразовательной установки именно с использованием ртутных выпрямителей. В середине 1930-х гг. в стране уже были созданы мощные ртутные вентили для Московского метрополитена, появились игнитроны, сначала стеклянные, а затем и высоковольтные вентили с металлическим корпусом. В 1938 г. были закончены работы по проектированию и изготовлению первого отечественного электровоза переменного тока ОР («Однофазный ртутный», по другим данным, – «Октябрьская революция») [80]. В середине 1940-х гг. наблюдается расширение производства ртутных выпрямителей в связи с потребностями промышленности, связанными с оборонными заказами. В 1950-70-е гг. внедрение силовой электроники осуществлялось на базе ртутных вентилях (электропередачи постоянного тока, системы возбуждения синхронных генераторов). Выпускаются ртутные турбинные выпрямители с вращающейся струей ртути, синхронизируемые по частоте переменного тока, преобразователи ртутные металлические запаянные (безнасосные) и преобразователи ртутные металлические откачные (насосные). В 1962 г. начата эксплуатация линии электропередачи постоянного тока Волгоград-Донбасс на ртутных преобразователях. Ртутные выпрямители использовались также как составная часть повысительно-выпрямительного блока в системах питания очистного оборудования (электрофильтров); в 1940-х гг. они были заменены селеновыми выпрямителями.

В СССР ртутные вентили и ртутные выпрямители в разное время серийно производились на нескольких предприятиях. Так, на заводе «Электросила» (г. Санкт-Петербург) в 1926 г. были разработаны преобразователи на основе ртутных вентилях с металлическим корпусом; в 1927 г. здесь был изготовлен первый ртутный выпрямитель РВ-5 на 500 А, 600 В, в 1929 г. – ртутный выпрямитель РВ-10 на 1000 А, в 1930 г. – ртутный выпрямитель РВ-20 на 2000 А, в 1934 г. – ртутный выпрямитель РВ-50 на 5000 В. Это позволило уже в начале 1930-х гг. резко уменьшить импорт ртутных преобразовательных устройств [59]. На Тольяттинском электротехническом заводе (ныне ОАО «Трансформатор») первые ртутные преобразователи типа ИВС-200/10 и ИВС-300/5 для электровозов и преобразователи ВР-9 были выпущены в 1958 году, а первый трансформатор мощностью 5600 квт – в 1961 году. В 1956-1960 гг. начато серийное производство высоковольтных ртутных вентилях на 130 кв, 900 А [83]. На Таллинском заводе ртутных выпрямителей ртутные преобразователи и силовые трансформаторы для электровозов переменного тока производились с 1958 г. и до конца 1970-х гг.; во второй половине 1960-х гг. были разработаны и переданы в серийное производство преобразовательные установки большой мощности на ртут-

ных выпрямителях. С 1967 г. выпускались выпрямительно-инверторные преобразователи типа ВИПЭ-1 для тяговых подстанций железных дорог. На заводе «Электровыпрямитель» (г. Саранск) с 1944 г. и до конца 1950-х гг. изготавливались ртутные выпрямители для угольной промышленности. Потом было принято решение на базе завода начать освоение полупроводниковых приборов и аппаратов. Ртутные вентили и выпрямители на их основе производились на московском заводе «Динамо». Завод «Уралэлектротяжмаш» (г. Екатеринбург) с 1941 г. осуществлял производство ртутных металлических выпрямителей для электролиза в цветной металлургии и химической промышленности, а в дальнейшем – для электрифицированного железнодорожного и городского транспорта, электроприводов прокатных станков и возбуждения синхронных генераторов. В 1969 г. на заводе осуществлен переход на производство тиристорных преобразователей вместо ртутных [89].

Широкое применение ртутные выпрямители нашли на городском электротранспорте (на тяговых подстанциях, где переменный ток высокого напряжения общепромышленных систем понижается до нужного значения и выпрямляется мощными выпрямителями). Во многих городах СССР со второй половины 1920-х гг. и до конца 1960-х гг. трамвайные линии обслуживались электростанциями с ртутными выпрямителями. Затем их заменили выпрямителями на твердых полупроводниках, а подстанции с ртутными выпрямителями были демонтированы.

На Московском метрополитене в начальный период эксплуатации была применена децентрализованная система электроснабжения: от одной подстанции одновременно питались поезда, находящиеся на различных перегонах между несколькими пассажирскими станциями. Основным оборудованием подстанций в то время были многоанодные насосные ртутные выпрямители. В конце 1946 г. работало 29 подстанций с 69 ртутными выпрямителями. В 1946-1950 гг. здесь было построено 13 новых тяговых подстанций и произведена замена старых маломощных ртутных выпрямителей производства фирмы «Браун-Бовери» на новые многоанодные насосные ртутные выпрямители типа РВ-20. В конце 1955 г. уже функционировала 41 подстанция (с 101 ртутным выпрямителем). В эти же годы на подстанциях метрополитена стали широко использоваться одноанодные ртутные выпрямители типа РМН 500х6. Вплоть до 1965 г. все подстанции метрополитена были оборудованы ртутными выпрямителями с откачкой паров ртути в помещениях [76, 77]. В течение последующего десятилетия как на новых, так и реконструируемых подстанциях стали монтироваться ртутные выпрямители с одноанодными запаянными вентилями типа ИВС, имеющих лучшие технико-экономические показатели по сравнению с насосными. Отсутствие откачной системы сделало их практически безопасными с гигие-

нической точки зрения для обслуживающего персонала. Но такие недостатки, как обратные зажигания, возникновение неполнофазных режимов с попаданием напряжения и частотой 50 гц в рельсовые сети, громоздкая и неэкономичная система технологического водоснабжения, малый срок службы вентиляей, существенные потери энергии в выпрямителе, диктовали необходимость новых решений. Именно поэтому в 1971-1975 гг. на подстанциях Московского метрополитена была завершена замена ртутных выпрямителей кремниевыми (полупроводниковыми). На тяговых подстанциях С.-Петербургского метрополитена с 1964 по 1972 г. также велись работы по внедрению полупроводниковых кремниевых выпрямителей взамен ртутных.

Ртутные выпрямительные установки использовались на магистральных электровозах переменного тока. В 1950-е гг. в СССР были созданы электровозы ВЛ60 с ртутными выпрямителями [79]. В 1951 г. Новочеркасским электровозостроительным заводом был построен узкоколейный электровоз однофазнопостоянного тока, который получал через контактную сеть однофазный переменный ток промышленной частоты напряжением 6 кв и при помощи установленного на нем ртутного выпрямителя преобразовывал его в постоянный ток для питания тяговых электродвигателей. Использование однофазного тока при электрификации железных дорог потребовало также создания моторвагонного подвижного состава для пригородных перевозок [47]. В 1954 г. на заводе «Динамо» разработали эскизные проекты электрического оборудования для моторвагонных секций однофазного тока частотой 50 Гц в двух вариантах: с игнитронными выпрямителями и тяговыми двигателями пульсирующего тока, с коллекторными тяговыми двигателями однофазного тока. В январе 1958 г. локомотивная комиссия НТС МПС рекомендовала взять за основу вариант с игнитронными (ртутными) выпрямителями. В июле 1959 г. на Рижском вагоностроительном заводе закончилось изготовление и началось испытание первой двухвагонной секции – моторного и головного вагонов нового электропоезда, которому присвоили серию ЭР7, выпрямительные установки на котором состояли из четырех игнитронов ИС-200/5 с воздушным охлаждением, соединенных по мостовой схеме. Игнитроны были рассчитаны на работу с номинальным выпрямленным напряжением 1650 В, максимальным обратным напряжением 5000 В и средним током длительного режима 200 А. Ртутные приборы охлаждались индивидуальными вентиляторами, имевшими четыре скорости. Они устанавливались автоматически в зависимости от температуры корпусов игнитронов, размещенных в шкафах около торцовых наружных стен тамбура вагона. В 1962-1963 гг. на моторных вагонах электропоездов серии ЭР7 игнитронные выпрямители были заменены кремниевыми В 1971-1975 гг. создание электро-

подвижного состава переменного тока с кремниевыми выпрямителями обеспечило бурное развитие электрификации на переменном токе (Гудок, 25.09.2002 г.). Например, на Южно-Уральской железной дороге последний ртутный выпрямитель был демонтирован в мае 1973 г. В конце 1970-х гг. промышленное производство ртутных выпрямителей было прекращено, поскольку к этому времени на транспортных тяговых электростанциях и в промышленных установках различного назначения они были заменены выпрямителями на твердых полупроводниках.

Тем не менее, судя по всему, на некоторых предприятиях все еще эксплуатируются установки, в которых применяются ртутные вентили. Так, согласно данным таможенной статистики [53], в 1999 г. в Россию в определенном количестве импортировались игнитроны и ртутные выпрямители. На веб-сайтах встречаются объявления о том, что, например, совместное белорусско-литовское предприятие «Бел-Ока» предлагает к продаже на территории России выпрямители ртутные с жидкометаллическим катодом и выпрямители ртутные с катодом прямого накала. Есть предложения о продаже газотронов с ртутным наполнением 83-го типа (ГР1-0,25/1,5) в качестве выпрямительного элемента, а также объявления о том, что группа компаний «Электронприбор» (г. Рязань) «производит и поставляет» тиратроны с ртутным наполнением ТР1-6/15, ТР1-85/15, «поставляет» тиратроны с ртутным наполнением ТР1-15/20, а ООО «Спецснабкомплект» (г. Саранск) предлагает к реализации ртутные тиратроны ТР 6/15 (10 штук). Показательно, что как в Рязани, так и Саранске функционируют предприятия, на которых когда-то в массовом порядке производились игнитроны. Не исключено, что реализуются старые запасы или осуществляется разовое производство ртутных приборов. Украинское ОАО «Завод Преобразователь» (г. Запорожье) предлагает к реализации секции преобразовательные ПТПУ, которые предназначены для питания якорных цепей электрических машин постоянного тока вместо ртутных выпрямителей. Питание силовых цепей секций осуществляется от трансформаторов, питающих заменяемые ртутные выпрямители, при сохранении основных элементов силовой цепи. Секции выпускаются для нужд народного хозяйства и для поставок на экспорт в страны с умеренным и тропическим климатом [87]. Все это свидетельствует о том, что указанные приборы (особенно игнитроны) в том или ином масштабе все еще используются в практической деятельности на территории быв. СССР и даже производятся в небольшом масштабе. Общий объем их производства, судя по всему, не превышает нескольких десятков приборов в год, на изготовление которых расходуется до 200-400 кг металлической ртути. Следует отметить, что многие технологические операции при производстве подобных приборов сопровождаются выделением паров ртути в воздух рабочей зоны

(0,1-0,3 мг/м³) [35]. Условно можно принять, что около 2% от используемой в их производстве ртути эмитирует в атмосферу (это составит порядка 4-8 кг в год). Очевидно, что какое-то количество ртутных вентилях хранится на складах различных предприятий. Так, до настоящего времени ртутные вентили периодически сдаются на утилизацию. Например, в 1999-2002 гг. в ООО «НПП «Экотром» из различных московских организаций и с предприятий ежегодно поступало до 300 игнитронов, из которых получали («сливали») до 130-140 кг металлической ртути. ООО «ЭП «Меркурий» в 2000-2003 гг. получало из организаций С.-Петербурга на утилизацию до 100-110 игнитронов в год. Для всей России это может составлять около 4 тыс. ртутных вентилях в год, содержащих до 3 т ртути, определенная часть которой отправляется на очистку и затем поступает на рынок. Относительные безвозвратные потери ртути (в основном в канализацию и отчасти в атмосферу) в ходе изъятия ее из отработанных приборов вряд ли превышают 1-1,5% от указанной массы металла (т. е. находится на уровне 30-40 кг в год в целом для всей страны).

На рис. 8 и 9 в качестве примера приводятся технологические схемы утилизации металлических и стеклянных приборов (игнитронов и т. п.) с ртутным заполнением, которые используются в ЗАО «НПП «Кубаньцветмет».

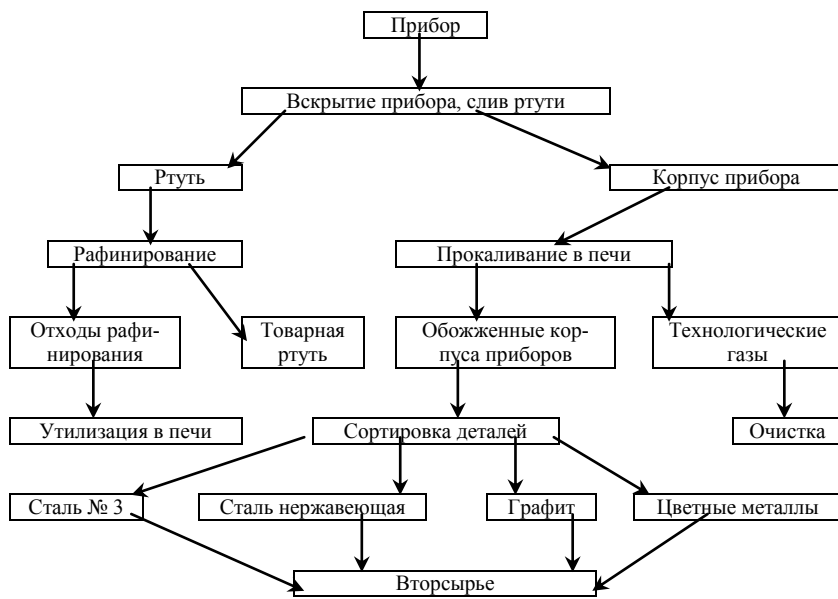


Рис. 8. Схема утилизации металлических приборов с ртутным заполнением.

В первом случае металлический прибор помещается на специальный поддон; затем механическим способом или электрогазосваркой в приборе вскрывается отсек, заполненный металлической ртутью, которая сливается в стальной баллон. Корпуса приборов, освобожденные таким образом от металлической ртути, помещаются в печь ТВП-1 и прокаливаются в течение 3-4 час. при температуре не менее 500°С. Ртуть, сорбированная на стенках корпусов, испаряется и вместе с технологическими газами поступает в систему конденсации ТВП-1. Затем корпус прибора (содержание ртути ≤ 1 мг/кг) подвергается разборке по видам металлолома.

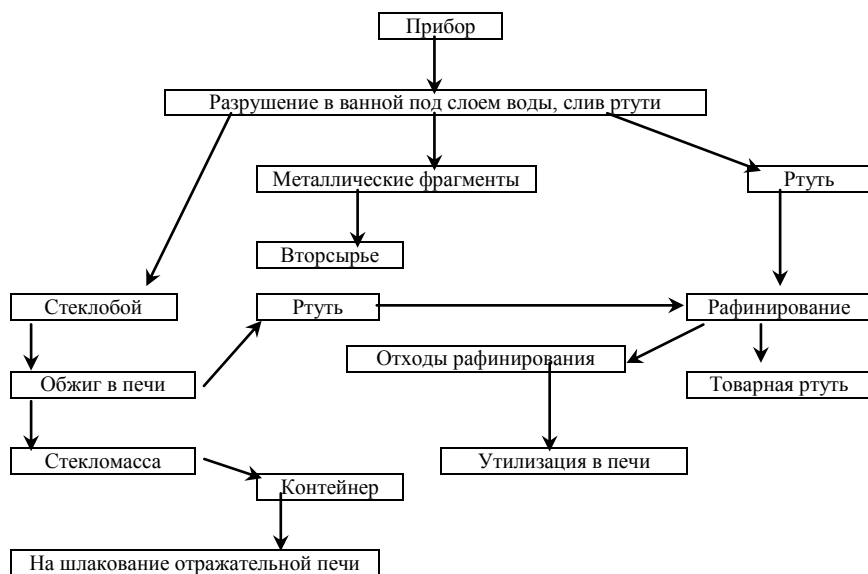


Рис. 9. Схема утилизация стеклянных приборов с ртутным наполнением.

При утилизации стеклянных приборов последовательно осуществляют разрушение стеклянной колбы (корпуса) прибора в ванне под слоем воды; слив металлической ртути в ванну; отделение металлических деталей; слив металлической ртути из ванны в специальную емкость; обжиг стеклобоя с целью отгонки остатков ртути; рафинирование металла по принятой на предприятии технологической схеме. Степень извлечения ртути составляет более 99,9%. Отходами процесса являются стекломасса (ее выход – порядка 89% от общей массы утилизируемых изделий) и металлические фрагменты (до 6,53% от массы утилизируемых изделий). Стекломасса применяется в свинцовом производстве (идет на ошлакование отражательной печи), а металлические фрагменты

реализуются как вторсырье. В 2002 г. в ЗАО «НПП «Кубаньцветмет» из различных ртутных приборов, общей массой 384 кг, было получено 65,3 кг товарной ртути.

В ООО «Мерком» при утилизации приборов с ртутным наполнением осуществляют процедуры, связанные с вскрытием (под тягой) корпусов приборов (игнитронов, сфигмоманометров и т. д.) и изъятием из них ртути в специальные емкости (ртуть отправляется на участок рафинирования). Затем производится упаковка корпусов и прочих деталей приборов для отправки их на демеркуризацию в фирму «ФИД-Дубна». В 2001 г. в ООО «Мерком» было утилизировано отработанных игнитронов, сфигмоманометров, термометров общей массой 3137 кг, из которых было извлечено 395 кг ртути; в 2002 г. из указанных приборов, общей массой 110,5 кг было извлечено 17,4 кг ртути. Черновая ртуть рафинировалась и поставлялась на российский рынок.

Показательны сведения, приводимые В.З. Фурсовым [57], который установил в июле 1990 г. в цехе № 20 завода «Уралэлектротяжмаш» (г. Екатеринбург) высокие концентрации паров ртути (281-2380 пг/л), вызванные разливом ртути при изготовлении ртутных выпрямителей в 1940-1960-х гг. (несмотря на то, что в свое время пол цеха был перекрыт бетонными плитами, ртуть дегазирует из грунтов по трещинам и т. п.); в районе цеха в наружной атмосфере уровни паров ртути составляли 4,7-5,1 пг/л. Этот пример свидетельствует о том, что в районе бывших производств ртутных вентилялей и выпрямителей существует остаточное загрязнение окружающей среды ртутью.

Барометры и манометры

В СССР основными производителями ртутных барометров и манометров являлись Клинский завод термометров (ОАО «Термоприбор»), завод «Теплоконтроль» (г. Казань), завод «Актюбрентген» (Казakhstan), Тельшайский завод счетных машин (Литва), Лубенский завод счетных машин (Украина). В настоящее время в России массовое производство ртутных манометров и барометров прекращено, хотя в той или иной мере они все еще используются в практической деятельности и в быту. Ртутные манометры предназначены для измерений давления жидкостей и газов; для измерений атмосферного давления применяют барометры, давления, близкого к нулю, – вакуумметры, артериального давления – сфигмоманометры (аппараты Рива-Роччи) [11, 13, 20, 21].

Ртутные барометры – точные приборы, ими оборудованы практически все метеорологические станции, а также метеорологические службы аэродромов, по ним проверяется работа других видов баромет-

ров. Они применяются в научных и производственных лабораториях. При осторожном обращении ртутные барометры работают десятки лет (при периодическом пополнении трубок ртутью). Лишь в последние годы ртутные барометры начинают вытесняться новыми безртутными сетевыми барометрами БРС-1М, сертифицированными в Госстандарте РФ и допущенными Росгидрометом для применения на сети [84].

В зависимости от формы сообщающихся сосудов ртутные барометры могут быть чашечными, сифонными и сифонно-чашечными [11, 38, 42, 44]. Действие ртутных барометров основано на уравнивании атмосферного давления давлением ртутного столба, заключенного в барометрической (из термометрического стекла) трубке (табл. 20).

Таблица 20. Содержание ртути в барометрах [28] *

Наименование и марка	Вес прибора, кг	Количество ртути в приборе, граммы
Барометр СРА (станционный чашечный ртутный)	3	586
Барометр СРБ (станционный чашечный ртутный)	3	894,1
Барометр ИР (инспекторский ртутный, сифонно-чашечный)	4	1257,1
Барометр КР (контрольный ртутный, сифонно-чашечный)	5	2150

* Высота барометров – 920-1115 мм, используется ртуть марки Р2.

Общее количество ртутных барометров, которые в настоящее время находятся в эксплуатации в России, не поддается точному учету, но можно предположить, что их число достигает нескольких тысяч (например, в России функционируют более 600 станций сети Росгидромета, около 400 гражданских аэродромов, из которых 118 аэродромов высокого класса, и т. д. [84]). При среднем содержании в одном барометре около 1 кг ртути общая ее масса, сосредоточенная в них, может, очевидно, измеряться в масштабах всей страны несколькими тоннами. Ежегодно некоторое количество ртути (десятки кг – ?) расходуется на пополнение барометров.

В последние годы для реализации на территории России предлагается прибор ММА6 от итальянской компании *D. Marchiori* (DMA), которая разрабатывает и производит авиационное оборудование для тестирования данных и воздушного давления, устройств измерения давления и др. [36]. Этот прибор является сдвоенным автоматическим регулятором давления для калибровки и испытаний авиационных приборов (высотометров, приборов для измерения вертикальной скорости, анемометров, манометров, приборов для измерения и поверки давления и т. д.). Все процессы осуществляются с помощью компьютера посредством стандартной клавиатуры и отображаются на стандартном мони-

торе. Составной частью прибора является ртутный манометр весом 60 кг и размерами (в дюймах): 13 x 13 x 74. Каких-либо сведений о количестве ежегодно завозимых в Россию приборов ММАб получить, к сожалению, не удалось. С недавних пор в России также предлагаются к продаже ртутные барометры, поставляемые германской корпорацией «Columbus». Они представляют собой классические ртутные барометры, облик и устройство которых соответствуют приборам XVII в. Во всех барометрах «Columbus» используются механизмы французской фирмы «Barostar», которая специализируется на выпуске барометров более 100 лет. Барометры «Columbus Mercury» продается в нескольких модификациях (CLBS-284, CLBS-291C, CLBS-291M, CLBS-291N, CLBS-294 и др.). Стоимость таких барометров составляет 140-148 долл. США; они имеют корпус из дуба, бука, вишни, ореха, черешни, в их отделке применяются вяз, латунь.

В ртутных манометрах МБП (манометр ртутный, бюро проверок) и МЧР-3 (манометр чашечный ртутный) содержание ртути составляет 2111 и 1683 г соответственно [28]. Их в СССР производили Клинский завод термометров и завод «Актюбрентген». В настоящее время они используются в качестве эталонных приборов в метрологической службе [9]. В свое время достаточно распространены были ртутные (поплавок-овые) дифманометры (типа ДП-710Р, ДТ-5, ДТ-50), промышленное производство которых было прекращено много лет назад (их в СССР, в частности, изготавливали Лубенский завод счетных машин и Тельшайский завод счетных машин). Тем не менее некоторые из этих приборов все еще продолжают использоваться в бойлерных, на газораспределительных станциях, в лабораториях и т. д. На некоторых веб-сайтах встречаются объявления о продаже дифманометров ртутных ДТ-50 (видимо, реализуются старые запасы), что указывает на существование определенного спроса на эти изделия на российском рынке.

Принципы действия приборов для неинвазивного (косвенного) измерения артериального давления (АД) базируются на двух основных методах – тонов Короткова и осциллометрическом. В свою очередь, известные виды измерителей АД, основанные на указанных двух методах, можно разделить на две группы: автоматизированные и неавтоматизированные. Манометры, входящие в комплект неавтоматизированных измерителей АД, бывают ртутные (такие приборы называют сфигмоманометрами, или аппаратами Рива-Роччи) и мембранные (тонометры). Ртутный сфигмоманометр состоит из стеклянной трубки, прикрепленной к крышке манометра и опущенной в резервуар с ртутью, полый надувной манжетой шириной 12-14 мм и длиной 30-40 см и резинового баллона с клапаном и винтовым запором (груша). С помощью груши по системе резиновых трубок воздух нагнетается одновременно в манжету

и ртутный резервуар, создавая там одинаковое давление, величину которого можно узнать по высоте подъема ртути в стеклянной трубке с миллиметровой градуировкой от 0 до 250-300 мм. (В тонометре давление передается на мембрану, а отсчет давления производится по стрелке, движущейся на круглом градуированном циферблате.) Сфигмоманометры в среднем содержат до 85 г ртути.

В настоящее время на российском медицинском рынке преобладают осциллометрические измерители артериального давления (цифровые, электронные, автоматические); в меньшей степени – механические (манометрические) мембранные измерители артериального давления, практически исчезли ртутные сфигмоманометры [10]. Тем не менее известно, что сфигмоманометры в той или иной мере по-прежнему используются в медицинской практике, поскольку отличаются надежностью и высокой точностью показаний. Более того, к продаже на территории России предлагаются различные модели «ртутных тонометров» импортного производства [81].

Определенное количество ртутных сфигмоманометров в свое время было завезено в СССР и Россию в рамках так называемой гуманитарной помощи. Известно [43], что в 2001 г. число больничных учреждений в России составляло 10,6 тыс., число врачебных и амбулаторно-поликлинических учреждений – 21,3 тыс. Если предположить, что хотя бы в каждом втором из таких учреждений имеется ртутный сфигмоманометр, то общее их количество в стране составит порядка 15 тыс. шт. (в целом они содержат до 1,2 т ртути). Не исключено также, что ртутные сфигмоманометры в той или иной мере используются населением (по крайней мере, хранятся в быту). Например, в госпиталях Чехии в термометрах и сфигмоманометрах присутствует порядка 15-25 т ртути [95], большая часть которой, очевидно, связана с ртутными термометрами. В Великобритании ежегодно продается 5700 сфигмоманометров (содержащих 485 кг ртути) и 875 барометров (35 кг ртути) [95].

Данные о ежегодно подлежащих утилизации ртутных манометрических приборах единичны. В г. Москве в ООО «Экотром» от различных предприятий и организаций в последние годы на утилизацию поступало несколько десятков ртутных дифманометров в год (например, в 2002 г. – 50 шт.); в ООО «ЭП «Меркурий» (г. Санкт-Петербург) в 2003 г. от различных организаций на утилизацию поступил 391 ртутный дифманометр. В масштабах всей России число подлежащих утилизации ртутных манометров может, очевидно, достигать нескольких сотен в год (в которых содержится 300-600 кг ртути). Утилизация манометрических приборов, опыт которой имеет несколько демеркуризационных станций страны, в том числе ЗАО «НПП «Кубаньцветмет». Обычно осуществляется по выше приведенным схемам (см. рис. 8, 9).

Вакуумные насосы

Ртуть традиционно используется как рабочая жидкость в вакуумной технике (в диффузионных, или пароструйных насосах), что обусловлено следующими ее достоинствами: она не окисляется воздухом, однородна по составу и не разлагается при рабочих температурах насоса, растворяет малое количество газов и имеет высокую упругость пара. Недостатками ртути как вакуумного материала являются ее токсичность, химическая активность по отношению к цветным металлам, высокая упругость паров при комнатной температуре. В ртутных насосах необходима низкотемпературная входная отражательная ловушка, которая не пропускает в откачиваемый объем пары ртути.

Обычно ртутные насосы использовались (и используются) в тех случаях, когда пары ртути не рассматриваются (с точки зрения технологического процесса) как загрязнение. В свое время они нашли применение на насосно-аккумуляторных станциях различных предприятий (главным образом, для откачки ртутных систем, например, ртутных выпрямителей, а также на заводах по производству ртутных ламп и ртутных термометров, где активно используются и в настоящее время, и т. д.), а также в научно-исследовательских лабораториях [75]. Масштабы использования ртутных насосов на конкретном предприятии могли быть достаточно значительными. Например, на Новосибирском заводе химконцентратов в результате внедрения автоматики было высвобождено 50 аппаратчиков, контролировавших работу ртутных насосов в электролизном отделении, в котором постоянно фиксировались высокие концентрации ртутных паров [51].

Количество ртути, содержащееся в одной ртутной вакуумной установке, достигает 13-15 кг. Заливка (добавка) ее в насосы в ходе их эксплуатации производится вручную с помощью воронки. В процессе эксплуатации насосов нередко аварийные ситуации, что сопровождается выбросом металлической ртути в окружающую среду. Например, на насосно-аккумуляторной станции Камского кабельного завода, где эксплуатировались ртутные насосы, в ходе обслуживания (чистки) последних произошел аварийный выброс около 50 кг ртути (Труд, 1987, 13.02). Обычно в помещениях, где работают такие насосы, уровни содержания паров ртути в воздухе существенно (в 5-10 раз) превышают ПДК рабочей зоны. Каких-либо надежных данных о количестве ныне используемых на предприятиях и в организациях страны ртутных насосов получить не удалось. Нет также сведений о дальнейшей судьбе вышедших (или выходящих) из строя насосов (очевидно, поступают в металлолом). Не возможно также было оценить массу ртути, которая ежегодно теряется при эксплуатации насосов и используется для их доливки.

Заключение

Ртуть длительное время в значительных количествах применялась при промышленном изготовлении химических источников тока, ртутных переключателей, датчиков и герконов, ртутных вентилях, ртутных манометров и барометров, некоторых других приборов и изделий. Она также использовалась в качестве рабочей жидкости в вакуумных насосах, пикнометрах, порометрах, порозиметрах, ртутных горизонтах, ртутных турбинах и других устройствах.

Сейчас в большинстве стран мира, в том числе в России, серийное производство и масштабное использование многих из указанных приборов и устройств по экономическим, технологическим, гигиеническим и экологическим причинам прекращено или значительно снижено. В то же время некоторые из них, изготовленные в предыдущие годы, все еще продолжают применяться в различных сферах бытовой, производственной и научной деятельности. Определенное количество указанных приборов и устройств хранится на складах предприятий и организаций. На некоторых предприятиях России в небольших масштабах продолжают изготавливаться ртутные и ртутьсодержащие гальванические элементы и батареи, некоторые другие изделия и устройства, содержащие ртуть.

Бесконтрольное производство, использование и хранение указанных приборов и устройств, отсутствие государственной системы их учета, сбора и экологически безопасной утилизации (с получением вторичной ртути) обуславливают вероятность поступления токсичного металла в окружающую среду и его негативного воздействия на человека и природные экосистемы.

Это, в сущности, и определяет для современной России актуальность разработки и реализации специальной научно-прикладной программы, включающей в себя следующие основные направления:

- установление номенклатуры и создание расширенного каталога ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств, производимых и(или) используемых в настоящее время в стране;
- инвентаризация предприятий и организаций, использующих в своей деятельности ртутные и ртутьсодержащие приборы и устройства (с количественным определением заключенной в них ртути);
- определение современных масштабов потребления ртути для производства ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств, их импорта в страну;
- количественная оценка эмиссии ртути в окружающую среду при производстве, использовании и утилизации содержащих ртуть приборов и устройств;

- оценка ежегодного потребления ртути, используемой в качестве рабочей жидкости в различных устройствах и приборах, применяемых в различных сферах бытовой, производственной и научной деятельности;
- проведение детальных эколого-геохимических исследований в районе бывших и действующих предприятий по производству ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств с целью получения информации, необходимой для оценки состояния среды обитания и обоснования демеркуризационных и других природоохранных мероприятий;
- инвентаризация накопленных в районе бывших и действующих производств по изготовлению ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств отходов (включая места хранения бракованных изделий) с качественной и количественной их характеристикой, разработка плана их утилизации (вторичного использования);
- создание системы селективного сбора использованных ртутных и ртутьсодержащих приборов и устройств с целью их максимально полного изъятия из общего потока отходов потребления и производства и последующей утилизации (с получением вторичной ртути и извлечения других ценных компонентов);
- проведение экологического аудита функционирующих в стране станций демеркуризации и других подобных организаций, принимающих на утилизацию вышедшие из строя (использованные) ртутные и ртутьсодержащие приборы и устройства;
- модернизация существующих технологических схем и установок по утилизации гальванических элементов и батарей, других ртутных приборов и устройств (прежде всего, с целью создания глубокой доочистки отходящих газов и максимально полной демеркуризации получаемого вторсырья)
- создание в стране серии небольших предприятий в местах наибольшего скопления отходов производства гальванических элементов и батарей, которые совместно со станциями демеркуризации, деятельность которых соответствует существующим санитарным и экологическим требованиям, и технологическими возможностями ЗАО «НПП «Кубань-цветмет» позволят создать в стране эффективную систему переработки (рециклинга) бракованных и использованных приборов и устройств, содержащих ртуть.

Литература

1. Анализ состояния ртутного загрязнения окружающей среды в Российской Федерации. – Мытищи: НИЦПУРО, 1999. – 47 с.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
3. Бессонов В.В. Опыт работы МУЭП «Меркурий» по утилизации ртуть-содержащих отходов // Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. мат-лов 3-й науч.-практ. конф. – СПб., 1999, с. 66-68.
4. Бессонов В.В. Утилизация ртутьсодержащих искусственных источников света на станциях демеркуризации // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 139-142.
5. Бессонов В.В., Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве газоразрядных ламп в России. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 59 с.
6. БИКИ, 2003, № 20.
7. Борзых М.Н. Проблемы обезвреживания и утилизации ртутьсодержащих гальванических элементов // Передовой производственный опыт, 1989, № 3, с. 46-47.
8. Борзых М.Н., Михайлов В.К., Пустильник А.И. и др. Переработка отходов производства гальванических элементов // Цветные металлы, 1988, № 4, с. 47-49.
9. ВНИИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы // <http://www.vniims.ru>.
10. Голиков В. Анатомия тонометров // Российские аптеки, 1999, № 1 // http://www.e-apteka.ru/med_tech/tonometr-art.htm.
11. Гонек Н.Ф. Манометры. – Л.: Машиностроение, 1979. – 176 с.
12. ГОСТ 2329-70. Агрегаты преобразовательные с ртутными металлическими вентилями.
13. ГОСТ 4863-55. Барометры ртутные метеорологические.
14. ГОСТ 2583-92. Батареи из цилиндрических марганцево-цинковых элементов с соевым электролитом. Технические условия.
15. ГОСТ 2329-43. Выпрямители ртутные. Классификация и технические условия.
16. ГОСТ 17452-78. Игнитроны. Основные параметры. Ignitrons. Basic parameters. 25, 70, 140, 350, 700, 900.
17. ГОСТ 15480-70. Игнитроны типа И2-70/0,8 для устройств широкого применения (отменен с 1.03.78, т. к. продукция снята с производства).
18. ГОСТ 15481-70. Игнитроны типа И2-140/0,8 для устройств широкого применения (отменен с 1.03.78, т. к. продукция снята с производства).
19. ГОСТ 15482-70. Игнитроны И2-350/0,8 для устройств широкого применения (отменен, т. к. продукция снята с производства).
20. ГОСТ 9933-75Е. Манометры абсолютного давления и моновакуумметры двухтрубные. Технические условия.
21. ГОСТ 2406-80. Манометры, вакуумметры и моновакуумметры показывающие. Общие технические условия.
22. ГОСТ 5.51470, ГОСТ 1954-82. Меры электродвижущей силы. Элементы нормальные. Общие технические условия.
23. ГОСТ 21107.4–75. Приборы газоразрядные. Игнитроны. Методы измерения параметров.

24. ГОСТ 21107.5–75. Приборы газоразрядные. Методы измерения электрических параметров тиратронов и газотронов тлеющего разряда.
25. ГОСТ 26527-85. Элементы ртутно-цинковые сухие. Технические условия.
26. Жительница Ельца украла с местного предприятия 327 кг ртути // <http://www.kp.ru/online/news/7063/>.
27. Демина Л.А. Ртуть вокруг нас // Энергия, 1999, № 4, с. 65-68.
28. Изучение номенклатуры ртутьсодержащих отходов в Российской Федерации с целью их паспортизации. – Мытищи: НИЦПУРО, 2000. – 49 с.
29. Карелин О.Н., Константинова Л.Н., Ксенофонтов В.Н. и др. Загрязнение воздуха ртутью при производстве элементов питания электроприборов // Гигиена и санитария, 1992, № 7-8, с. 37-39.
30. Лаврус В.С. Батарейки и аккумуляторы. – Киев: Наука и техника, 1995 // <http://www.nit.kiev.ua>.
31. Левицкая Т.Д., Буркина С.К., Пустильник А.И. и др. Авторское свидетельство № 1334734 на изобретение «Способ переработки ртутьсодержащих гальванических элементов», 1987.
32. Левицкая Т.Д., Пустильник А.И., Гуськов В.И. и др. Авторское свидетельство № 1434781 на изобретение «Способ переработки ртутьсодержащих гальванических элементов», 1988.
33. Липецкая область в цифрах за 2001 год. – Липецк, 2002. – 200 с.
34. Мацевич В.В., Борзых М.Н., Домороцин В.П. Установка утилизации ртутьсодержащих щелочных марганцево-цинковых гальванических элементов // Ртутная опасность – проблема XX века. – СПб., 1994, с. 93-98.
35. Методические рекомендации по гигиенической оценке загрязнения атмосферного воздуха в районах размещения предприятий по производству и применению ртути. – М.: Минздрав СССР, 1989. – 17 с.
36. MMA6 Pressure Controller // <http://www.rvsm.ru/priducts/mma6.htm>.
37. На мировом рынке электрических батарей // БИКИ, 2001, № 125, с. 10-11.
38. Ничипорович Г.А. Вакуумметры. – М.: Машиностроение, 1977. – 66 с.
39. Номенклатурный справочник изделий приборостроительных предприятий России. – М.: ИНФОРМПРИБОР, 1993. – 75 с.
40. Основные экономические и социальные показатели Липецкой области за 1998-2001 гг. – Липецк: Облкомгосстат, 2002. – 118 с.
41. Пособие пиротехника // <http://pirotehnik.h10.ru/?42>.
42. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. – М.: Энергия, 1978. – 704 с.
43. Промышленность России. 2002. – М.: Госкомстат России, 2002. – 453 с.
44. Промышленные приборы и средства автоматизации: Справочник. – Л.: Машиностроение, 1987. – 847 с.
45. Пополов А. // Еженедельник «Снабженец», 2002 г. // <http://www.snab.ru>.
46. Пятницкий О.В. Ртутная опасность в производстве химических источников тока // Ртутная опасность – проблема XX века. – СПб., 1994, с. 92-93.
47. Раков В. А., Сергеев Н. А. // <http://emupages.newmail.ru/history/er7.htm>.
48. Российский статистический ежегодник. 2000. – М.: Госкомстат России, 2001. – 679 с.
49. Российский статистический ежегодник. 2002. – М.: Госкомстат России, 2002. – 690 с.

50. Ртуть в окружающей среде Сибири: оценка вклада природных и антропогенных источников. Итоговый доклад Временного научного коллектива Сибирского отделения РАН по проекту СКОПЕ «Оценка распространения ртути и ее роли в экосистемах». – Новосибирск: СО РАН, 1995. – 30 с.
51. *Савицкий И.М.* Экологические последствия функционирования предприятий оборонной промышленности в Новосибирской области // <http://www.philosophy.nsc.ru/life/journals/humscie...>
52. Состояние окружающей природной среды Липецкой области в 1998 году: Доклад. – Липецк: Изд-во ЛЭГИ, 1999. – 182 с.
53. Таможенная статистика внешней торговли Российской Федерации. Сборник 1999 года. – М.: ГТК РФ, 2000. – 412 с.
54. Таможенная статистика внешней торговли Российской Федерации. Сборник 2000 года. – М.: ГТК РФ, 2001. – 412 с.
55. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
56. Физическая энциклопедия. Т. II. – М.: Сов. энциклопедия, 1999. – 703 с.
57. *Фурсов В.З.* Ртутная атмосфера природных и антропогенных зон // *Геохимия*, 1997, № 6, с. 644-652.
58. *Шевелева О.* Мифы и легенды российской ртути // *Спасение*, 2001, № 20, с. 5.
59. Электротехнический справочник. – М.: Гос. энергетическое изд-во, 1952.
60. Этикетка на игнитрон типа И-50/1,5. – ГКЗЭ, 1962.
61. *Янин Е.П.* Эколого-геохимические аспекты производства и использования люминесцентных ламп // Ртуть. Комплексная система безопасности. – СПб., 1996, с. 45-48.
62. *Янин Е.П.* Экологические аспекты производства и использования ртутных ламп. – М.: Диалог-МГУ, 1997. – 41 с.
63. *Янин Е.П.* Экологические аспекты производства и использования бытовых химических источников тока // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 113-126.
64. *Янин Е.П.* Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.
65. *Янин Е.П.* Ртутные термометры: экологические аспекты производства, использования и утилизации. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 55 с.
66. *Янин Е.П.* Эмиссия ртути при производстве и использовании ртутных термометров в России // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 246-261.
67. *Янин Е.П.* Ртуть в России: производство и потребление. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 35 с.
68. Batterien mit zu viel Quecksilber verboten // *Galvanotechnik*, 2001, 92, № 11, s. 3108.
69. *Fukahara Y.* // *Корай то тайсаку*.=J. Environ. Pollut. Contr., 1991, 27, № 4, 333-342.
70. Global Mercury Assessment. – Geneva: UNEP Chemicals, December 2002 // <http://www.chem.unep.ch>.
71. *Goto S.* // *Хайкибуцу*, 1985, 11, N 11, p. 98-101.

72. *Hutton M., Symon C.* The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U.K. environment from human activities // *The Science of the Total Environment*, 1986, 57, p. 129-150.
73. <http://dz.ru/00/sep/news-27.html>.
74. <http://eyge.narod.ru/Russian/List/08-10-200246.ht...>
75. <http://ktf.kr.krk.ru/courses/VAKUUM/lab.htm>.
76. http://metromost.narod.ru/arhiv/books/mm_30/mm_30_...
77. <http://moskva.nm.ru/lib/metro.htm>.
78. <http://nor.atnn.ru/ist/nrl.html>.
79. <http://rrh.agava.ru/history/chapter4.htm>.
80. <http://train-deport.by.ru/electrovoz/textodel/fisr...>
81. <http://www.artemis-plus.ru/?firm=2&category=34&folder=23>.
82. <http://www.bilact.ru/rs/sens/htm/344883.htm>.
83. http://www.ep.spb.ru/epr/info/sklad/021/proizv_7.h...
84. <http://www.mgo.rssi.ru/amis1.htm>.
85. <http://www.physfac.bspu.secta.ru/mirror/izone/izon...>
86. <http://www.ra-publich.com.ua/kn/?mag=kn0301&text=6...>
87. http://www.reis.zp.ua/preobraz/preob_ru/produk/pu...
88. <http://www.rmx.ru/news/&news=295>.
89. <http://vitoil.ur.ru/predpr.shtml?letter=%D3&obl=-&...>
90. <http://urban.internord.ru>.
91. Locating and Estimating Air Emission from Source of Mercury and Mercury Compound. EPA-454/R-97-012, 1997.
92. *Matsui Yasuhiro* // KOSHU EISEI KENKYU.= Bull. Inst. Public Health., 1994, 43, № 3, p. 365-366.
93. Mercury – a global pollutant requiring global initiatives. – Copengagen: Nordic Council of Ministers, 2002. – 175 p.
94. Mercury Study Report to Congress. V. II: An Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions in the United States. EPA-452/r-97-004, 1997.
95. Risk to Health and the Environment Related to the Use of Mercury Products. Final Report, prepared for The European Commission, DG Enterprise by Risk & Policy Analysts Limited, London, 2002. – 119 p.
96. Risk Reductio Monograph, № 4: Mercury. Background and National Experience with Reducing Rick. – Paris: OECD, 1995. – 159 p.
97. Substances Flow Analysis of Mercury on Product. Prepared for Minnesota Pollution Control Agency. Barr Engineering Company, Minneapolis, 2001. – 91 p.
98. The Materials Flow of Mercury in the Economies of the United States and the World. U.S. Geological Survey Circular 1197. 2000 // <http://greenwood.cr.usgs.gov/pub/circulars/c1197/>.

Содержание

Введение.....	3
Гальванические элементы и батареи.....	5
Производство гальванических элементов и потребление ртути.....	5
Краткая характеристика изделий.....	8
Технологические процессы и эмиссия ртути.....	13
Распределение ртути при производстве гальванических элементов.....	15
Российский рынок гальванических элементов.....	16
Эмиссия ртути в окружающую среду и проблемы утилизации гальванических элементов и батарей в России.....	18
Ртутьсодержащие приборы.....	27
Общая характеристика современного использования ртутьсодержащих приборов.....	27
Ртутные переключатели.....	29
Ртутные вентили.....	33
Барометры и манометры.....	41
Вакуумные насосы.....	45
Заключение.....	46
Литература.....	48

Бессонов В.В., Янин Е.П. Ртутьсодержащие приборы и устройства:
экологические аспекты производства и использования

Подписано к печати 15.10.04.
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 3,3.
Тираж 100. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.