

Badanie zawartości wybranych metali ciężkich w separatorze polimerowym akumulatora kwasowo-ołowiowego

Dorota Kolasa^{1), *)}, Aneta Łukomska¹⁾, Joanna Sołtysiak¹⁾, Michał Soszko¹⁾, Olga Ciężarek¹⁾, Jakub Lach¹⁾, Kamil Wróbel¹⁾, Andrzej Czerwiński¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.6.8

Streszczenie: W materiale polimerowym stosowanym jako separator elektrod w akumulatorze kwasowo-ołowiowym oznaczano zawartość kadmu, ołowiu i rtęci. W kontekście obowiązujących przepisów dotyczących wprowadzanych do obrotu baterii i akumulatorów oraz przetwarzania zużytych baterii i zużytych akumulatorów porównano wyniki badania próbek separatora przed użyciem w procesach elektrochemicznych oraz próbek odpadowych. W badaniach separatora [poprzedzonych analizą jakościową tworzywa metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej/spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)] wykorzystano nowoczesny aparat do mikrofalowego roztwarzania próbek w połączeniu z techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS) i analizatorem rtęci. Zastosowane procedury analityczne weryfikowano na podstawie wyników badania certyfikowanego materiału odniesienia (PE-LD) zawierającego śladowe ilości analitów.

Słowa kluczowe: separatory elektrod, polietylen, oznaczanie metali ciężkich, mineralizacja mikrofalowa, absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu (FAAS), analizator rtęci, skaningowa mikroskopia elektronowa/spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR).

Analysis of the selected heavy metals content in the lead-acid battery polymeric separator

Abstract: Results of cadmium, lead and mercury determination in the polymeric material used as an electrode separator in the lead-acid battery have been presented. Samples of the separator before use in the electrochemical processes and the waste separator samples have been compared with reference to the existing laws on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators. In the polymer separator examination [preceded by a qualitative analysis of the material using scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques], a modern UltraWAVE digestion system combined with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique and a DMA-80 Direct Mercury Analyzer has been used. The quality of metal determination results has been evaluated using a certified PE-LD reference material containing trace amounts of analytes.

Keywords: electrode separators, polyethylene, heavy metals determination, microwave-assisted digestion, flame atomic absorption spectrometry (FAAS), mercury analyzer, scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Separator to nieaktywny w reakcjach elektrodowych element ogniwa elektrochemicznego (wykonany z porowatego materiału zapewniającego odpowiednią dyfuzję elektrolitu), którego głównym zadaniem jest oddzielenie

od siebie elektrod w celu zapobieżenia ich mechanicznemu zetknięciu i zwarcia. Pełni on również rolę bariery chroniącej przed niepożądanym przemieszczaniem się substancji aktywnej, dodatkowo mechanicznie podtrzymuje masę aktywną elektrod. Efektywnie działające separatory powinny charakteryzować się dużą porowatością (dużą liczbą porów o małej średnicy) w celu dobrego odseparowania mas aktywnych, niewielką opornością elektrolityczną oraz znaczną odpornością na utlenianie przy

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

*) Autor do korespondencji; e-mail: dorota.kolasa@ichp.pl

jednoczesnej odporności chemicznej na działanie elektrolitu [1]. Stosowane w chemicznych źródłach prądu (bateriach, akumulatorach) separatory polimerowe najczęściej są wykonane z jednego rodzaju polimeru [np. polietylenu, polipropylenu, poli(chlorku winylu), poliamidu, celulozy] albo stanowią połączenie kilku różnych polimerów, niekiedy zawierają również modyfikujące dodatki nieorganiczne lub organiczne [2, 3]. W wypadku akumulatorów kwasowo-ołowiowych najczęściej stosowane są separatory wykonane z wytłaczanego polietylenu (także polietylenu zawierającego dodatek krzemionki poprawiającej zwilżalność separatora przez elektrolit), polipropylenu lub ze spiekane go poli(chlorku winylu) [1–4].

Akumulatory kwasowo-ołowiowe [1–8], ze względu na ich konstrukcję, można podzielić na akumulatory z płynnym elektrolitem (klasyczne, wymagające ciągłego monitorowania poziomu elektrolitu, i bezobsługowe MF – *maintenance-free*) oraz szczelne, bezobsługowe akumulatory VRLA (*valve regulated lead-acid*). Te ostatnie stanowią późniejszą generację akumulatorów ołowiowych – z uwiecznionym elektrolitem w postaci żelu (akumulatory żelowe), bądź elektrolitem zaabsorbowanym w porowatej macie z włókien szklanych, pełniącej jednocześnie funkcję separatora (akumulatory AGM – *absorptive glass mat*). Budowa akumulatorów kwasowo-ołowiowych podlega ciągłej modyfikacji i jest wciąż udoskonalana. Nowy kierunek w ostatnich latach stanowi zastosowanie w akumulatorze – jako kolektor prądu oraz nośnik mas aktywnych w płytach akumulatorowych – materiałów węglowych [7]. Akumulatory tego typu (CLAB – *carbon lead-acid battery*) [9, 10] charakteryzują się większą pojemnością i dłuższą pracą cykliczną oraz mniejszą masą ołowiu użytego do ich produkcji. Wśród akumulatorów kwasowo-ołowiowych, w zależności od ich przeznaczenia, wyróżnia się głównie [2]: akumulatory rozruchowe (akumulatory SLI – *starting, lighting, ignition*, stanowiące główne źródło zasilania w samochodach i motocyklach), trakcyjne (przeznaczone do zasilania pojazdów elektrycznych) oraz akumulatory stacjonarne (przeznaczone do magazynowania energii i zasilania awaryjnego).

Wprowadzane do obrotu baterie i akumulatory (podobnie jak pozostałe wprowadzane na rynek produkty [11]) muszą spełniać wymagania bezpieczeństwa zarówno w aspekcie ochrony życia i zdrowia konsumentów, jak i z punktu widzenia ochrony środowiska. Obowiązujące w tym zakresie regulacje prawne – ustawa o ogólnym bezpieczeństwie produktów [12] (wdrażająca postanowienia unijnej dyrektywy GPS [13]) oraz szczegółowe przepisy dotyczące bezpieczeństwa wprowadzanych do obrotu baterii i akumulatorów [14, 15] – wskazują na konieczność kontroli zawartości w tych wyrobach substancji niebezpiecznych, stwarzających zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi oraz dla środowiska naturalnego. Krajowe akty prawne [16, 17], wdrażające w zakresie swojej regulacji postanowienia unijnych dyrektyw [18, 19], zakładają konieczność przeciwdziałania zanieczyszczeniu środowiska w celu osiągnięcia wysokiego poziomu

ochrony życia i zdrowia ludzi oraz jakości środowiska naturalnego. Wraz z ustawą [20] określają one podstawowe zasady obowiązujące w dziedzinie ochrony wód oraz gospodarki odpadami, wskazują też na konieczność monitorowania i redukcji emisji szkodliwych substancji do powietrza, środowiska wodnego i gleby. W grupie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska, znajdujących się w wykazie tzw. substancji priorytetowych [21], których emisje do wód należy stopniowo ograniczać, znajdują się m.in.: kadm, rtęć (zidentyfikowane jako priorytetowe substancje niebezpieczne), ołów i nikiel.

Istotnym elementem ochrony środowiska jest odpowiednie gospodarowanie odpadami (w tym zbieranie, transport, przetwarzanie odpadów, jak również późniejsze postępowanie z miejscami ich unieszkodliwiania). Tworząca podstawy prawne w tym zakresie ustawa [17] określa zasady postępowania z odpadami. Wraz z właściwymi aktami wykonawczymi w postaci rozporządzeń [22–25] ustanawia ona zbiór reguł dotyczących odzysku lub unieszkodliwiania odpadów w sposób niezagrażający życiu i zdrowiu ludzkiemu, nakazując podejmowanie działań w kierunku zmniejszenia ekologicznej szkodliwości produkowanych odpadów oraz przestrzeganie ustanowionych dopuszczalnych wartości emisji zanieczyszczeń do środowiska. Prowadzona w krajach UE polityka w zakresie gospodarki odpadami jest jednoznacznie nakierowana na ograniczanie ilości składowanych odpadów, w tym odpadowych tworzyw polimerowych. Strategia ich zagospodarowania zakłada proces odzysku obejmujący m.in. pełne wykorzystanie tych produktów jako surowców chemicznych lub energetycznych [26–29].

Szczegółowe przepisy sektorowe dotyczące zbierania, przetwarzania, recyklingu i unieszkodliwiania zużytych baterii i zużytych akumulatorów określa ustawa [14], stanowiąca wdrożenie postanowień unijnej dyrektywy [15]. Podaje ona również wymagania dotyczące wprowadzanych do obrotu baterii i akumulatorów. Zgodnie z jej zapisami niezbędna jest redukcja ilości substancji niebezpiecznych (głównie metali ciężkich) w bateriach i akumulatorach. Ograniczenia (art. 8 i 9 ustawy [14]) dotyczą zawartości pierwiastków, takich jak: rtęć, kadm, ołów (w wypadku przekroczonych podanych progów zawartości tych pierwiastków konieczne jest stosowanie odpowiedniego oznakowania baterii i akumulatorów, zgodnie z wzorami zamieszczonymi w załącznikach 3 i 4 do ustawy). Określone w ustawie (rozdział 3) zasady postępowania ze zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami zakładają ich selektywne zbieranie (według rodzajów) w celu ułatwienia ich przetwarzania i recyklingu za pomocą przyjaznych dla środowiska naturalnego technologii oraz instalacji służących do przetwarzania i recyklingu poszczególnych rodzajów zużytych baterii lub zużytych akumulatorów. Szczegółowe wymagania dotyczące procesu przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów kwasowo-ołowiowych, a także instalacji prowadzących recykling ołowiu i jego związków lub recykling tworzyw polimerowych określa rozporządze-

nie [30]. Zgodnie z jego treścią (§ 2.1) na proces przetwarzania zużytych baterii i zużytych akumulatorów składa się – w ramach pięciu następujących po sobie etapów – rozdzielanie (etap drugi) zużytych baterii i akumulatorów na frakcje, w tym frakcje tworzyw sztucznych, oraz późniejsze (etap piąty) przeprowadzenie recyklingu tworzyw sztucznych (proces odzysku R3 wymieniony w załączniku nr 1 do ustawy o odpadach [17]).

W świetle przytoczonych przepisów dotyczących ochrony środowiska oraz gospodarki odpadami niezbędna jest kontrola materiałów odpadowych, pochodzących m.in. ze złomu bateryjno-akumulatorowego, pod kątem zawartości w nich substancji niebezpiecznych dla środowiska naturalnego oraz życia i zdrowia ludzi. Celem pracy było zbadanie zawartości szkodliwych metali (kadmu, ołowiu, rtęci) w zastosowanym w akumulatorze kwasowo-ołowiowym separatorze polimerowym (przed i po użyciu w procesach elektrochemicznych). Akumulator, z którego pochodziły próbki odpadowego separatora polimerowego był akumulatorem kwasowo-ołowiowym z usieciowanymi kolektorami węglowymi [10]. Konstrukcja tego typu akumulatorów (CLAB), z wyjątkiem zmodyfikowanych kolektorów, jest zbliżona do budowy akumulatorów rozruchowych z płynnym elektrolitem. Procedury analityczne zastosowane w badaniach separatora mogą być wykorzystane w analizie materiałów polimerowych o składzie zbliżonym do składu badanej matrycy, m.in. dla potrzeb zagospodarowania odpadów powstających ze zużytych baterii i zużytych akumulatorów (w procesach przetwarzania frakcji tworzyw polimerowych wydzielonych w procesie sortowania zużytych baterii i akumulatorów).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań był separator polietylenowy (w postaci szarej folii o grubości 0,2 mm) stosowany komercyjnie w rozruchowych akumulatorach kwasowo-ołowiowych z płynnym elektrolitem:

- nieużywany separator – Próbką 1
- oraz próbki odpadowe ww. separatora (pochodzące z jednego akumulatora):
 - fragment pękniętego separatora (w postaci kieszeni z folii polimerowej), usuniętego z elektrody dodatniej akumulatora przed formacją i dalszymi procesami elektrochemicznymi – Próbką 2;
 - fragmenty separatorów użytych w procesach elektrochemicznych (kilkumiesięczne cykle rozładowania-ładowania akumulatora), z głębokością rozładowania 100 % w celu przyspieszenia degradacji baterii, przed badaniem oświetlane wodą cz.d.a. o stopniu czystości 2 wg PN-EN ISO 3696 [31] i wysuszone na powietrzu – Próbką 3–5.

W ramach kontroli jakości badań do weryfikacji zastosowanych procedur analitycznych dotyczących oznaczania metali wykorzystano certyfikowany materiał odnie-

sienia ERM-EC681m [32] o deklarowanej zawartości m.in. kadmu, ołowiu i rtęci – polietylen PE-LD (w postaci granulatu) z dodatkiem pigmentów nieorganicznych, m.in. CdS (Yellow 37), Pb₃O₄ (Red 105), HgS (Red 106, Vermilion).

Metodyka badań

W próbkach tworzyw (separator elektrod, materiał odniesienia) oznaczano zawartość kadmu, ołowiu i rtęci. W badaniach – w wypadku separatora poprzedzonych analizą jakościową jego składu z zastosowaniem metod: SEM/EDS (skaningowa mikroskopia elektronowa/spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego) i FT-IR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) – na etapie przygotowania roztworów do badań na zawartość metali zastosowano nowoczesny aparat do mikrofalowego roztwarzania próbek UltraWAVE (urządzenie pracujące w technologii SRC – *single reaction chamber* [33], znacznie różniące się pod względem konstrukcyjnym od klasycznych mineralizatorów mikrofalowych; proces mineralizacji przebiega w szczelnie zamkniętej komorze ciśnieniowej, w atmosferze gazu obojętnego; umieszczone w karuzeli naczynia są w trakcie procesu zanurzone w cieczy, dzięki temu wszystkie próbki w serii są mineralizowane w takich samych warunkach ciśnienia i temperatury). Zawartość metali w próbkach oznaczano techniką FAAS (absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu) i za pomocą analizatora rtęci; podstawą weryfikacji poprawności zastosowanych procedur analitycznych było badanie certyfikowanego materiału odniesienia (polietylen) zawierającego śladowe ilości analitów.

Analiza jakościowa składu folii polimerowej metodami SEM/EDS i FT-IR

Metodą SEM/EDS badano morfologię powierzchni i skład pierwiastkowy próbek separatora polimerowego (przed i po użyciu w procesach elektrochemicznych). Analizę wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (mikroskop firmy JEOL typ JSM-6490 LV z analizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego) do analizy chemicznej w mikroobszarze. Analiza jakościowa za pomocą EDS ma ograniczenie limitu detekcji: w odniesieniu do pierwiastków o liczbie atomowej większej od liczby atomowej sodu przyjmuje się wartość 0,3 % mas., natomiast pierwiastków lekkich od boru do sodu – 0,5 % mas.

Analizę jakościową indentyfikacyjną folii polimerowej do zastosowań jako separator elektrod w akumulatorze kwasowo-ołowiowym przeprowadzono metodą FT-IR. Widma rejestrowano z rozdzielczością 4 cm⁻¹ z wykorzystaniem spektrofotometru Spectrum 2000 firmy PerkinElmer.

Oznaczanie metali

Mineralizację tworzyw (próbki separatora, materiał odniesienia) – w ramach przygotowania roztworów do



Rys. 1. Próbkę: a) separatora polimerowego, b) materiału odniesienia PE-LD (ERM-EC681m) przed mineralizacją mikrofalową w aparacie UltraWAVE, Milestone

Fig. 1. Samples before microwave digestion in Milestone UltraWAVE system: a) the polymeric separator samples, b) the PE-LD reference material (ERM-EC681m) samples

badań (przed końcowym etapem oznaczania metali) – prowadzono w aparacie UltraWAVE firmy Milestone z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego(V) jako rozpuszczalnika (rys. 1) w warunkach podanych w tabeli 1 [34].

Otrzymane mineralizaty mikrofalowe przenoszono ilościowo do kolb miarowych. W wypadku próbek separatora, ze względu na brak klarowności otrzymanych mineralizatów (spowodowany obecnością znacznej ilości krzemionki w próbkach), przesączano je przez ilościowe twarde sączki bibułowe (typ 390), osad przemy-

wano wodą cz.d.a. o stopniu czystości 2 wg PN-EN ISO 3696 [31]. W celu uzyskania pełnego rozтворzenia próbek części nierozpuszczalne mineralizatu (stanowiące ok. 50 % mas. próbki badanej), po uprzednim usunięciu krzemionki (SiO_2) w postaci lotnego SiF_4 , stapiano z pirosiarczanem [disiarczanem(VI)] potasu [35]; otrzymany stop roztworzano w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym. Równolegle przygotowywano roztwory ślepej próby z użytych odczynników, dodawanych w tej samej ilości i kolejności. Na rys. 2 przedstawiono schemat zastosowanej procedury analitycznej.

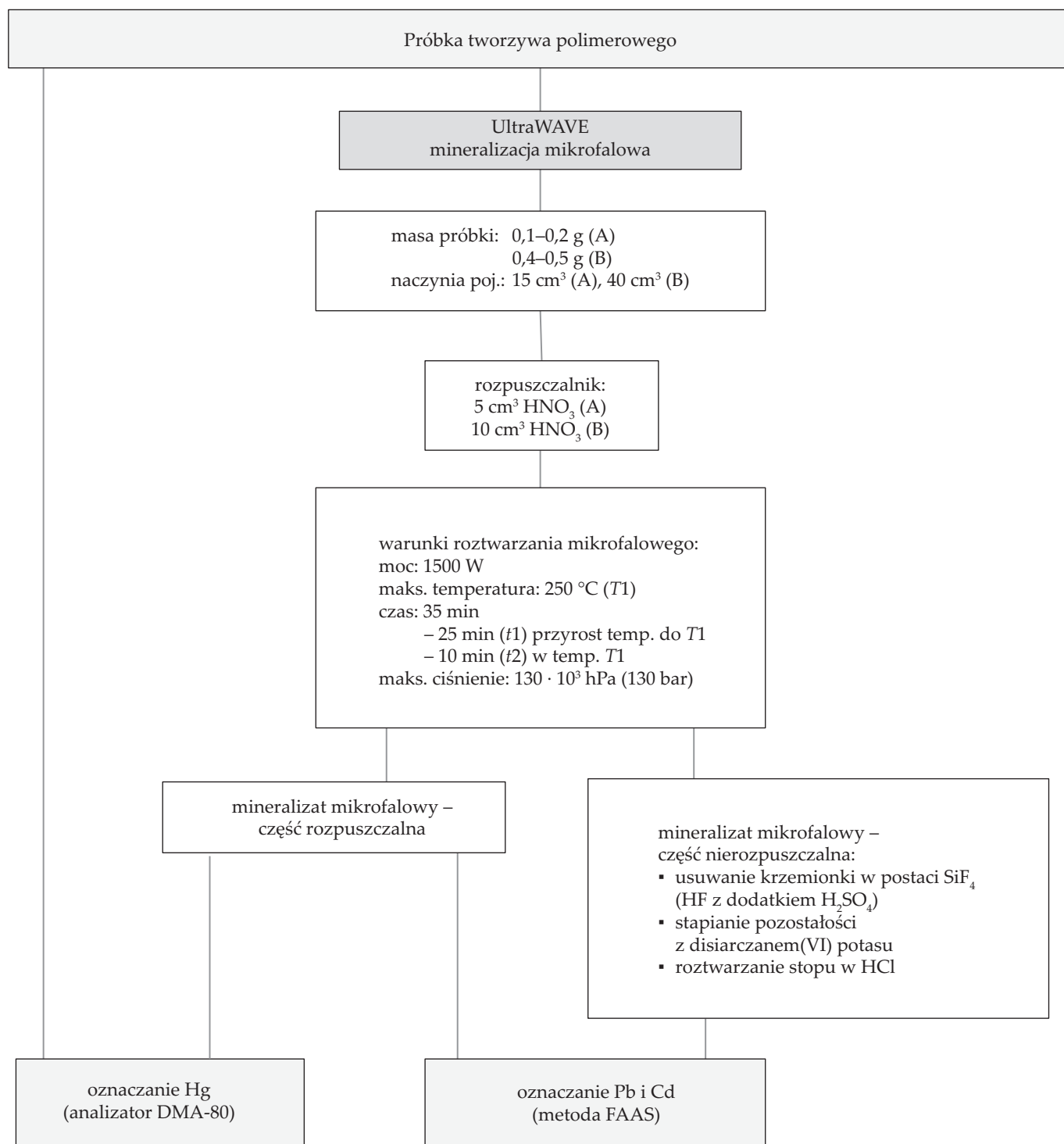
T a b e l a 1. Warunki mikrofalowego roztwarzania próbek (aparat UltraWAVE, Milestone; pojemność naczyń: A – 15 cm³, B – 40 cm³)

T a b l e 1. Microwave digestion conditions for the analyzed samples (Milestone UltraWAVE system; sample vials volume: A – 15 cm³, B – 40 cm³)

Masa próbki, g	Rozpuszczalnik	t_1 , min	t_2 , min	E , W	T_1 , °C	T_2 , °C	p , hPa
A	0,1–0,2 5 cm ³ HNO ₃	25	10	1500	250	60	130 · 10 ³
B	0,4–0,5 10 cm ³ HNO ₃						

T_1 – maksymalna temperatura w komorze reaktora, t_1 – czas przyrostu temperatury w komorze reaktora do wartości T_1 , t_2 – czas utrzymywania temperatury T_1 w komorze reaktora, T_2 – temperatura płaszczka komory, p – maksymalne ciśnienie w komorze reaktora, E – moc.

T_1 – maximum operating temperature in the reaction chamber, t_1 – ramp time to temperature T_1 , t_2 – hold time at temperature T_1 , T_2 – external temperature of the chamber, p – maximum operating pressure in the reaction chamber, E – microwave power.



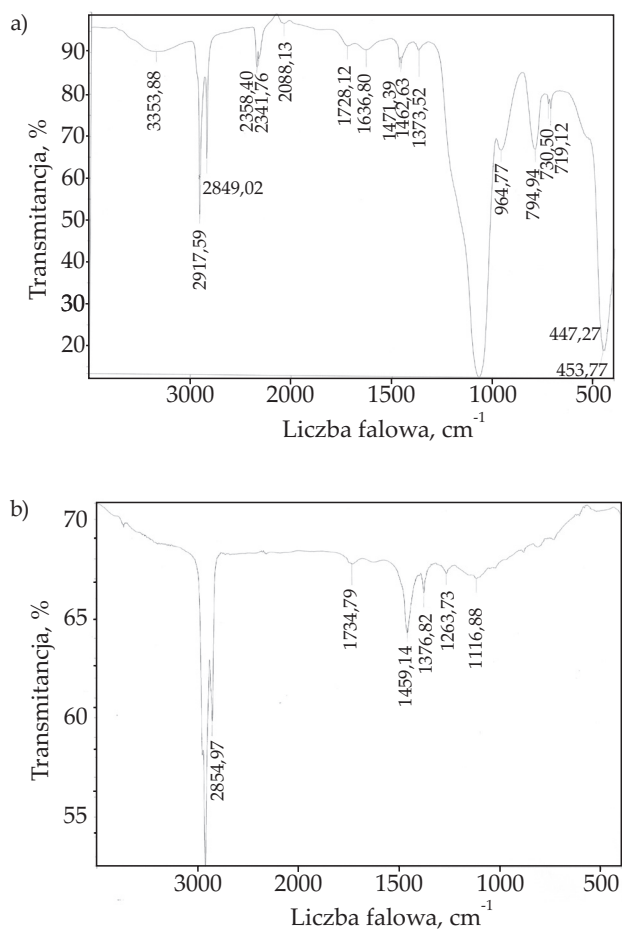
Rys. 2. Schemat zastosowanej w badaniach procedury analitycznej (oznaczenie metali)

Fig. 2. Flow chart for analytical procedure used (metals determination)

Zawartość kadmu i ołowiu w otrzymanych po mineralizacji tworzyw roztworach oznaczano metodą FAAS przy użyciu aparatu AAnalyst 800 firmy PerkinElmer. Na podstawie otrzymanych wyników obliczano zawartość obu metali w próbkach.

Zawartość rtęci w badanych materiałach oznaczano za pomocą analizatora DMA-80 firmy Milestone. Pomiar wykonywano, analizując bezpośrednio próbki stałe (separator, materiał odniesienia) oraz dodatkowo, w wy-

padku materiału odniesienia – analizując ciekły mineralizat otrzymany po mikrofalowym roztwarzaniu próbki w aparacie UltraWAVE (w wypadku próbek separatora, ze względu na stwierdzony, bardzo niski poziom zawartości tego pierwiastka w próbkach, nie oznaczano rtęci w mineralizatach mikrofalowych, gdyż na skutek rozcieńczenia analitu zawartość rtęci w próbce analitycznej ulegała dodatkowo zmniejszeniu). Pomiary za pomocą analizatora DMA-80 wykonywano metodą standardo-



Rys. 3. Widmo FT-IR: a) materiału polimerowego do zastosowań jako separator w akumulatorach kwasowo-ołowiowych (Próbka 1), b) ekstraktu toluenowego Próbki 1

Fig. 3. FT-IR spectra of: a) polymeric material for application as lead-acid battery separators (Sample 1), b) Sample 1 toluene extract

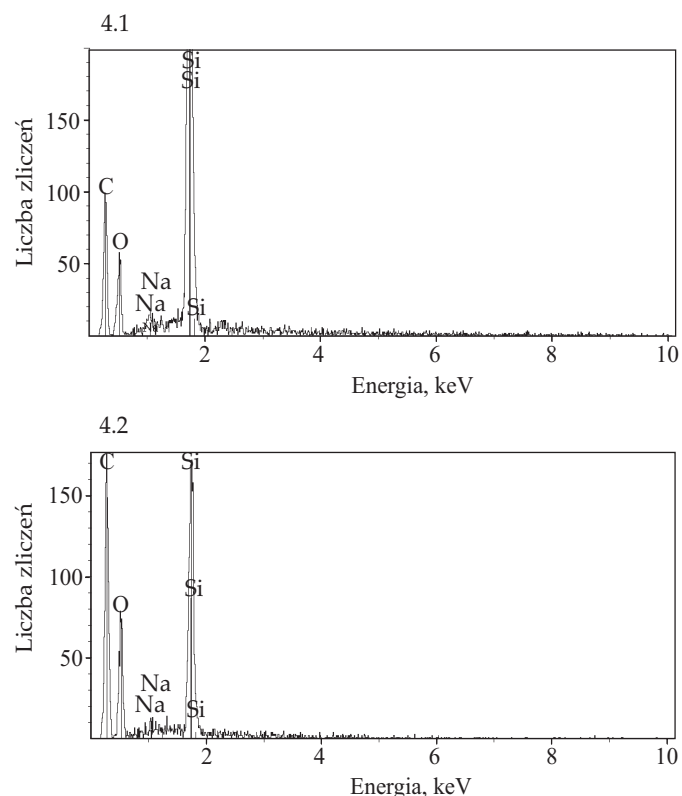
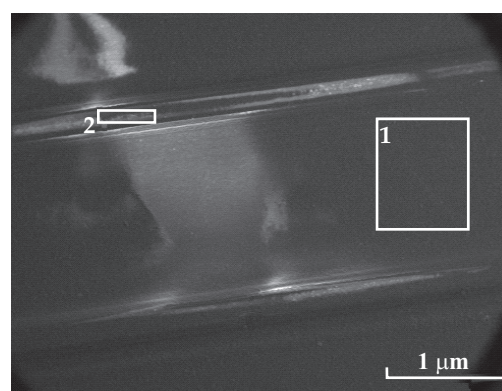
wą, obejmującą wstępne suszenie próbki w temp. 200 °C (1,5 min) oraz spalanie w temp. 650 °C (3,5 min). Do badań użyto kuwet niklowych, przed wykonaniem analiz czyszczonych chemicznie i mechanicznie, a następnie wypalanych w piecu analizatora.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że widmo FT-IR badanego separatora polimerowego (rys. 3a) jest zbliżone do widma polietylenu; występujące różnice w stosunku do widma wzorcowego polietylenu wskazują na obecność w folii napełniacza nieorganicznego – krzemionki. Przeprowadzona dodatkowo analiza spektrofotometryczna ekstraktu toluenowego folii (widmo FT-IR, rys. 3b) wskazuje na obecność w próbce olejów mineralno-parafinowych.

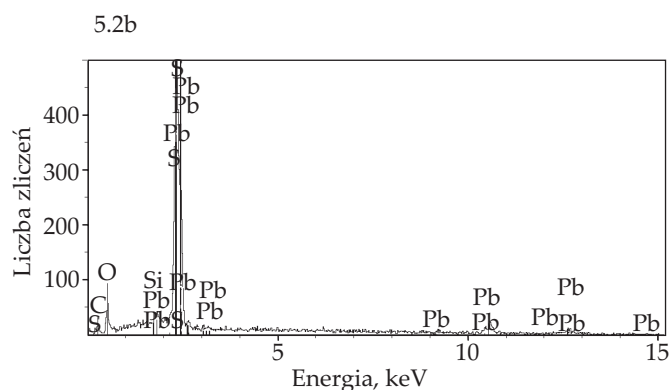
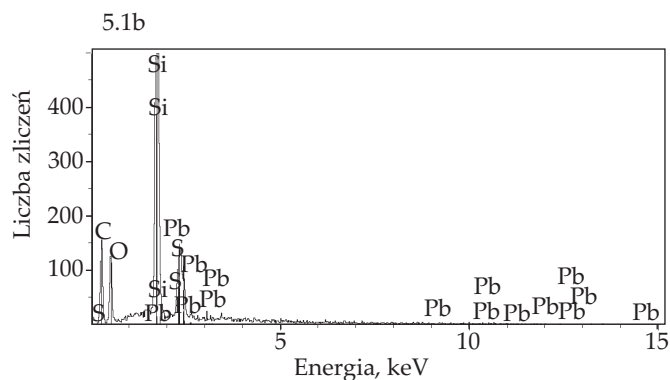
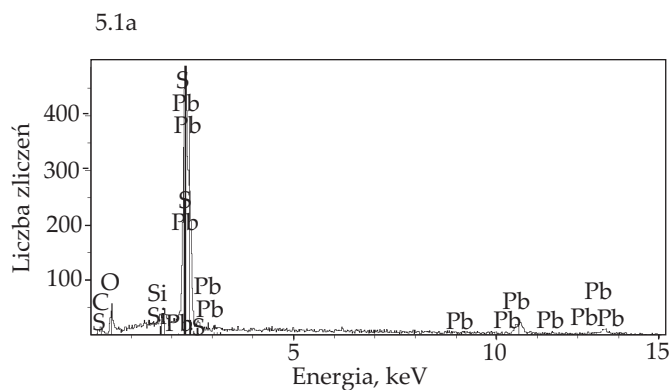
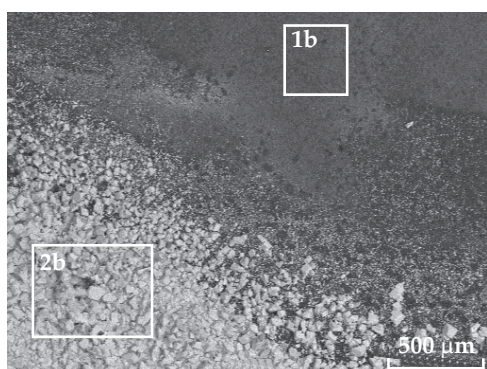
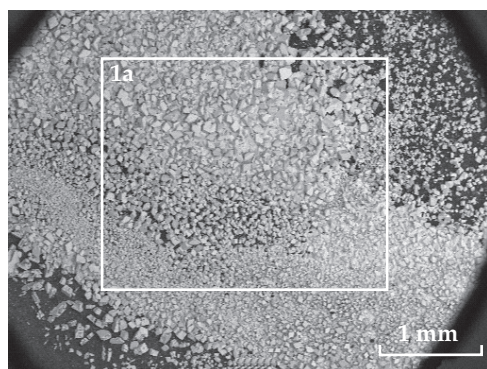
Wyniki badania materiału polimerowego metodą SEM/EDS – przykładowe obrazy SEM oraz widma EDS zarejestrowane z różnych mikroobszarów badanych próbek separatora przed i po procesach elektrochemicz-

nych – przedstawiają rys. 4 i 5. Otrzymane obrazy SEM wskazują na różnice w strukturze powierzchni badanych próbek. W wypadku separatora nieużytego w procesach elektrochemicznych powierzchnia materiału polimerowego jest gładka, bez widocznego osadu i nalotu (rys. 4). Powierzchnia separatora po procesach elektrochemicznych jest nierównomiernie pokryta osadem o różnej wielkości ziaren, od drobnych (rys. 5 – obszar 1b) do aglomeratów (rys. 5 – obszar 1a, 2b). W wyniku przeprowadzonej analizy składu pierwiastkowego próbek separatora przed (rys. 4 – widma 4.1, 4.2) i po użyciu w procesach elektrochemicznych (rys. 5 – widma 5.1a, 5.1b, 5.2b)



Rys. 4. Obraz SEM i widma EDS z zaznaczonych obszarów badanego materiału polimerowego do zastosowań jako separator w akumulatorach kwasowo-ołowiowych: obszar 1 – widmo 4.1, obszar 2 – widmo 4.2

Fig. 4. SEM image and EDS spectra taken from the marked areas of the analyzed polymeric material for application as lead-acid battery separator: area 1 – spectrum 4.1, area 2 – spectrum 4.2



Rys. 5. Obrazy SEM i widma EDS z zaznaczonych obszarów badanego separatora polimerowego użytego w procesach elektrochemicznych (Próbka 3): obszar 1a – widmo 5.1a, obszar 1b – widmo 5.1b, obszar 2b – widmo 5.2b

Fig. 5. SEM images and EDS spectra taken from the marked areas of the analyzed polymeric separator used in the electrochemical processes (Sample 3): area 1a – spectrum 5.1a, area 1b – spectrum 5.1b, area 2b – spectrum 5.2b

stwierdzono – w wypadku wyjściowego tworzywa (nieużytego w procesach elektrochemicznych) – obecność pierwiastków, takich jak: węgiel (C), krzem (Si), tlen (O) oraz sód (Na); w próbce separatora użytego w procesach elektrochemicznych – obecność: węgla (C), krzemu (Si), tlenu (O), ołowiu (Pb), siarki (S). Na podstawie porównania otrzymanych widm EDS można wnioskować, że powstającym zanieczyszczeniem materiału wyjściowego są związki ołowiu – prawdopodobnie tlenek i siarczan ołowiu.

Wyniki oznaczania zawartości kadmu, ołowiu i rtęci w badanych próbkach separatora polimerowego (przed i po użyciu w procesach elektrochemicznych) zamieszczono w tabeli 2. Na rys. 6 w formie graficznej przedstawiono oznaczoną zawartość kadmu, ołowiu i rtęci w materiale odniesienia ERM-EC681m. Uzyskane wyniki zestawione z wartościami certyfikowanymi potwierdzają poprawność zastosowanych w badaniach procedur analitycznych dotyczących oznaczania metali techniką

FAAS i przy użyciu analizatora rtęci. Różnice między wartościami certyfikowanymi a otrzymanymi w badaniu mieszczą się w granicach niepewności wyników oznaczania poszczególnych pierwiastków.

Wyniki badania separatorów na zawartość kadmu, ołowiu i rtęci (tabela 2) wskazują na brak obecności oznaczanych metali w materiale polimerowym do zastosowań jako separator elektrod w akumulatorach kwasowo-ołowiowych (Próbka 1); w wypadku każdego oznaczanego w tworzywie wyjściowym pierwiastka otrzymane wyniki mieszczą się poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody badania. W próbkach odpadowych separatora stwierdzono obecność ołowiu na poziomie ok. 0,02 % mas. (w Próbce 2) i 0,3–0,9 % mas. (w Próbkach 3–5); mimo braku klarowności mineralizatów w zastosowanych warunkach roztwarzania mikrofalowego uzyskano ilościowe wyługowanie ołowiu z badanych próbek do kwasu azotowego(V). Obecność związków ołowiu w separatorze odpadowym (użytym w procesach elek-

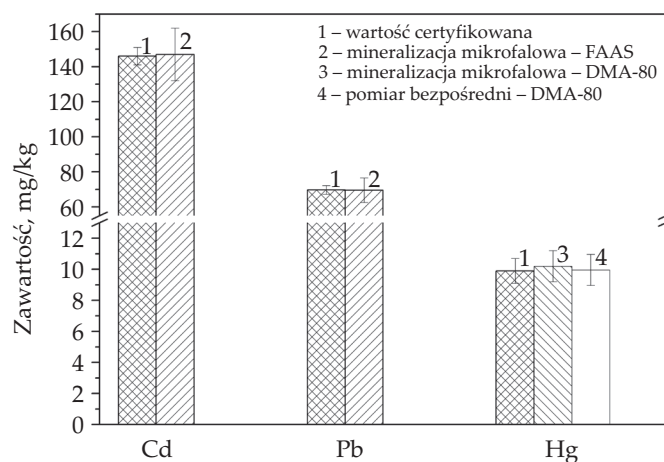
T a b e l a 2. Zawartość kadmu, ołowiu i rtęci w próbkach separatorów polimerowych

T a b l e 2. Cadmium, lead and mercury content in the polymeric separator samples

Próbka		Zawartość Cd, % (m/m)	
Separator do akumulatorów kwasowo-ołowiowych	1	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0005 ^{*)}
	2	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0005 ^{*)}
Separator akumulatora kwasowo-ołowiowego – materiał odpadowy	3	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0005 ^{*)}
	4	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0005 ^{*)}
	5	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0005 ^{*)}
		Zawartość Pb, % (m/m)	
Separator do akumulatorów kwasowo-ołowiowych	1	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	< 0,0030 ^{*)}
	2	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	0,017 ± 0,002 < 0,0030 ^{*)}
Separator akumulatora kwasowo-ołowiowego – materiał odpadowy	3	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	0,89 ± 0,09 < 0,0030 ^{*)}
	4	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	0,31 ± 0,03 < 0,0030 ^{*)}
	5	mineralizat-przesącz części nierozpuszczalne mineralizatu	0,80 ± 0,08 < 0,0030 ^{*)}
		Zawartość Hg, % (m/m)	
Separator do akumulatorów kwasowo-ołowiowych	1		< 0,00005 ^{*)}
	2		< 0,00005 ^{*)}
Separator akumulatora kwasowo-ołowiowego – materiał odpadowy	3		0,00007 ± 0,00001
	4		0,00006 ± 0,00001
	5		0,00007 ± 0,00001

^{*)} Granica oznaczalności zastosowanej metody badania.

^{*)} Limit of quantification of the test method used.



Rys. 6. Zawartość kadmu, ołowiu i rtęci w materiale odniesienia ERM-EC681m w porównaniu z wartościami certyfikowanymi
Fig. 6. Cadmium, lead and mercury content in the ERM-EC681m reference material compared with the certified values

trochemicznych) potwierdza także badanie wykonane metodą SEM/EDS (rys. 5). Wyniki analizy jakościowej składu pierwiastkowego – stwierdzona w widmach EDS obecność sygnałów pochodzących od ołowiu, siarki i tlenu (rys. 5 – widma 5.1a, 5.1b, 5.2b) – jak również widoczne na powierzchni folii odpadowej fragmenty pokryte osadem (stwierdzone wizualnie nierównomierne rozmieszczenie na powierzchni szarej folii czarnego osadu i wykrystalizowanej białej substancji), wskazują na zanieczyszczenie materiału wyjściowego ditlenkiem ołowiu(II) (czarny osad) oraz siarczanem(VI) ołowiu(II) (biały osad). Oprócz związków ołowiu, w części próbek opadowych stwierdzono także obecność śladowych ilości rtęci (nieprzekraczających 0,0001 % mas.). Zawartość kadmu we wszystkich próbkach tworzywa odpadowego mieściła się poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody badania (poniżej 0,0005 % mas.).

Na podstawie uzyskanych wyników badań odpadowe separatory elektrod pochodzące z akumulatora kwa-

sowo-ołowiowego (użyte w procesach elektrochemicznych) należy uznać – na podstawie art. 3 ust. 4 ustawy o odpadach [17] – za odpady niebezpieczne. Zgodnie z zapisami ustawy odpadami niebezpiecznymi są odpady wykazujące co najmniej jedną spośród właściwości niebezpiecznych określonych (w zgodzie z ustanowioną klasyfikacją substancji i mieszanin [36]) w rozporządzeniach [37, 38]. W badanych separatorach odpadowych stwierdzono obecność znacznych ilości ołowiu (substancja zaklasyfikowana [36] m.in. jako „stwarzająca zagrożenie dla środowiska wodnego – klasa zagrożenia i kod kategorii: Aquatic acute 1 – zagrożenie ostre kategoria 1” oraz „działająca szkodliwie na rozrodczość – klasa zagrożenia i kod kategorii: Repr. 1A”). Odpadowe separatory elektrod w wypadku nieodpowiedniego przetwarzania odpadów polimerowych pochodzących ze zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych stanowią więc potencjalne zagrożenie środowiska i zdrowia człowieka.

PODSUMOWANIE

Obowiązujące w UE przepisy dotyczące gospodarki odpadami zobowiązują państwa członkowskie do podejmowania działań zapewniających wysoki poziom ochrony życia i zdrowia ludzi oraz jakości środowiska naturalnego. Niezbędna jest w tym celu kontrola materiałów odpadowych pochodzących m.in. ze złomu baterijno-akumulatorowego pod kątem zawartości w nich substancji niebezpiecznych. Zgodnie z zapisami ustawy o bateriach i akumulatorach [14] ograniczenia dotyczą zawartości pierwiastków, takich jak: rtęć, kadm, ołów.

W badanym materiale polimerowym do zastosowań jako separator elektrod w akumulatorach kwasowo-ołowiowych nie stwierdzono obecności kadmu, ołowiu i rtęci (zawartość oznaczanych metodą FAAS i przy użyciu analizatora rtęci pierwiastków mieściła się poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody badania). W wypadku próbek separatorów odpadowych stwierdzono zanieczyszczenie związkami ołowiu. Wyniki analizy jakościowej materiału odpadowego (separator użyty w procesach elektrochemicznych) metodą SEM/EDS, a także widoczny na fragmentach jego powierzchni czarny osad oraz skupiska wykrystalizowanej białej substancji wskazują na zanieczyszczenie materiału wyjściowego ditlenkiem ołowiu(II) oraz siarczanem(VI) ołowiu(II). W próbkach separatorów odpadowych stwierdzono obecność ołowiu na poziomie 0,02–0,9 % mas.; w części próbek także obecność śladów rtęci (na poziomie zawartości nieprzekraczającym 0,0001 % mas.). Zawartość kadmu w separatorach odpadowych mieściła się poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody badania.

Odpadowe separatory elektrod (po użyciu w procesach elektrochemicznych) pochodzące z akumulatora kwasowo-ołowiowego należy, ze względu na stwierdzoną obecność w nich znacznych ilości ołowiu, uznać (zgodnie z ustawą o odpadach [17]) za odpady niebezpieczne; muszą zatem być przetwarzane w sposób kon-

trolowany, w warunkach gwarantujących bezpieczeństwo ekologiczne oraz ochronę życia i zdrowia ludzi.

Zastosowane w badaniach procedury analityczne mogą być wykorzystane w badaniach materiałów polimerowych o zbliżonym (do badanej matrycy) składzie, m.in. dla potrzeb zagospodarowania odpadów powstających ze zużytych baterii i zużytych akumulatorów (w procesach przetwarzania i recyklingu frakcji tworzyw polimerowych wydzielonych w procesie sortowania zużytych baterii i zużytych akumulatorów).

LITERATURA

- [1] Czerwiński A.: „Akumulatory, baterie, ogniwa”, WKŁ, Warszawa 2005, str. 107.
- [2] Broussely M., Pistoia G.: “Industrial Applications of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage”, Elsevier, Amsterdam 2007.
- [3] “Handbook of Batteries” (Ed. Linden D., Reddy T.B.), McGraw-Hill, New York 2002.
- [4] “Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications” (Ed. Jung J., Zhang L., Zhang J.), CRC Press, Boca Raton 2016.
- [5] Pavlov D.: “Lead-Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product”, Elsevier, Amsterdam 2011.
- [6] May G. J., Davidson A., Monahov B.: *Journal of Energy Storage* **2018**, 15, 145.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>
- [7] Wróbel J., Lach J., Wróbel K., Czerwiński A.: *Przemysł Chemiczny* **2018**, 97, 835.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2018.6.3>
- [8] Bednarek K., Bugała A.: *Poznan University of Technology Academic Journals. Electrical Engineering* **2017**, 92, 47.
<http://dx.doi.org/10.21008/j.1897-0737.2017.92.0004>
- [9] Czerwiński A., Rogulski Z., Obrębowski S. i in.: *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, 9, 4826.
- [10] Czerwiński A., Wróbel J., Lach J. i in.: *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, 22, 2703.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10008-018-3981-4>
- [11] Kolasa D., Samsonowska K.: *Przemysł Chemiczny* **2016**, 95, 1651.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2016.9.2>
- [12] Ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów (tj. Dz.U. 2016, poz. 2047).
- [13] Dyrektywa 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 grudnia 2001 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów (Dz. Urz. L 11 z 15.01.2002, str. 4).
- [14] Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (tj. Dz.U. 2016, poz. 1803, z późn. zm.).
- [15] Dyrektywa 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylająca dyrektywę 91/157/EWG,

- zmieniona dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/12/WE z dnia 11 marca 2008 r. (Dz. Urz. UE L 266 z 26.09.2006, str. 1, z późn. zm.).
- [16] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (tj. Dz.U. 2018, poz. 799, z późn. zm.).
- [17] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (tj. Dz.U. 2018, poz. 992, z późn. zm.).
- [18] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz. Urz. UE L 334 z 17.12.2010, str. 17).
- [19] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz. Urz. UE L 312 z 22.11.2008, str. 3, z późn. zm.).
- [20] Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne (Dz.U. 2017, poz. 1566, z późn. zm.).
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 maja 2016 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 681).
- [22] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (Dz.U. 2013, poz. 523).
- [23] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz.U. 2018, poz. 680).
- [24] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015, poz. 1277).
- [25] Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu (Dz.U. 2016, poz. 108).
- [26] „Odzysk i recykling materiałów polimerowych” (red. Kijeński J., Błędzki A.K., Jeziórska R.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011, str. 19.
- [27] Błędzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: *Polimery* **2012**, 57, 620.
- [28] Kijeński J., Kijeńska M., Migdał A.: *Polimery* **2014**, 59, 393. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.393>
- [29] Migdał A., Kijeński J., Kawalec A. i in.: *Chemik* **2014**, 68, 1056.
- [30] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2017 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących procesu przetwarzania zużytych baterii samochodowych kwasowo-ołowiowych, zużytych akumulatorów samochodowych kwasowo-ołowiowych, zużytych baterii przemysłowych kwasowo-ołowiowych lub zużytych akumulatorów przemysłowych kwasowo-ołowiowych oraz instalacji prowadzących recykling ołowiu i jego związków lub recykling tworzyw sztucznych (Dz.U. 2017, poz. 1474).
- [31] PN-EN ISO 3696:1999 Woda stosowana w laboratoriach analitycznych – Wymagania i metody badań.
- [32] Certification Report. The Certification of the Mass Fractions of As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S, Sb, Sn and Zn in Low-Density Polyethylene: ERM-EC681m – Raquel Sanchez Romero, Thomas P.J. Linsinger, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium 2015.
- [33] Michel T.: “Breaking the Sample Preparation Bottleneck with a New Approach to Microwave Digestion”, *American Laboratory* **2010**, 42 (November/December).
- [34] Kolasa D., Bajszcak A., Łukomska A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 98. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.098>
- [35] Minczewski J., Marczenko Z.: „Chemia analityczna. Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, str. 169.
- [36] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. L 353 z 31.12.2008, str. 1).
- [37] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1357/2014 z dnia 18 grudnia 2014 r. zastępujące załącznik III do dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE w sprawie odpadów oraz uchylającej niektóre dyrektywy (Dz. Urz. UE L 365 z 19.12.2014, str. 89, z późn. zm.).
- [38] Rozporządzenie Rady (UE) 2017/997 z dnia 8 czerwca 2017 r. zmieniające załącznik III do dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE w odniesieniu do niebezpiecznej właściwości HP 14 „Ekotoksyczne” (Dz. Urz. L 150 z 14.06.2017, str. 1).

Otrzymano 26 IX 2018 r.