

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 4 1990

Kviksølvafgasning
fra batterier

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

621.35

B15-2

ex. 3

Kviksølvafgasning fra batterier

Poul Jessen Petersen
Teknologisk Institut. Miljøteknik

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Forord

Denne rapport indeholder resultaterne af målinger af kviksølvaftgasningen fra tørbatterier. Målingerne er foretaget i forbindelse med det indsamlingsforsøg for brugte batterier, som Miljøteknik/Renere Teknologi Center har gennemført på Bornholm for Miljøstyrelsen, Nordisk Ministerråd og EF.

Der er foretaget målinger dels i laboratorium og dels i arbejdsmiljøer på Bornholm, der var knyttet til indsamlingen.

Flemming Mikkelsen og Karsten Fuglsang, TI/Miljøteknik har stået for den praktiske udførelse af laboratoriemålingerne, som er foregået på TI, mens Torben Eggert TI/Miljøteknik har stået for målingerne "i marken".

Analysearbejdet er udført af Jytte Sørensen, Isotopcentralen/ATV.

Rapporten indeholder endvidere resultater fra tidligere målinger også udført af TI/Miljøteknik i samarbejde med Isotopcentralen for Miljøstyrelsen i forbindelse med indsamlingsforsøget på Bornholm.

Indholdsfortegnelse

	<u>Side</u>
Forord	
1. Indledning	1
2. Målinger ved indsamling	4
2.1 Målinger i butikker	4
2.2 Målinger i afhentningsbil	7
2.3 Målinger i sorteringslokalet	9
3. Laboratoriemålinger	13
3.1 Afgasning med luftudskiftning	13
3.2 Afgasning uden luftudskiftning	18
4. Sammenfatning og konklusion	22
Referenceliste	25

1. Indledning.

Renere Teknologi Center ved Teknologisk Institut har for Miljøstyrelsen, Nordisk Ministerråd og EF gennemført et forsøg med indsamling af brugte batterier på Bornholm. Forsøget gennemførtes i tiden 1. november 1987 til 1. maj 1988. Efter forsøgets afslutning fortsættes indsamlingen af det bornholmske affaldsbortskaffelsesselskab BOFA.

Formålet med forsøget var at afklare, hvor mange brugte batterier det var muligt at indsamle ved en frivillig ordning, og om det var muligt for forbrugerne i forbindelse med afleveringen at skelne de forskellige batterityper fra hinanden (mere miljøfarlige fra mindre miljøfarlige). Resultaterne af indsamlingsforsøget er publiceret i /1/.

Indsamlingsforsøget var tilrettelagt således, at de bornholmske forbrugere kunne aflevere deres brugte batterier i forretninger, som også handlede med batterier. Der deltog ca. 130 butikker i forsøget. I butikkerne var der opstillet beholdere af pap. Beholderne var inddelt i 4 rum for typerne alkaliske, knapceller, genopladelige og alle andre. De indsamlede batterier blev afhentet i butikkerne 1 gang om måneden af BOFA. Afhentningen foregik i varebil. Batterierne blev kørt til en garage, hvor de blev opmagasineret indtil sorteringen. Sorteringen blev foretaget i garagen af Miljøteknik/Renere Teknologi Center.

Ideen med indsamlingsforsøget var at efterligne landsdækkende eller kommunale indsamlinger.

Interessen for indsamling af batterier skyldes, at størstedelen af disse indeholder kviksølv og/eller cadmium, som er uønsket i miljøet.

Samtidig er der også en fare for, at de brugte batteriers indhold af kviksølv afgives til luften under indsamlingen. Dette kunne give anledning til arbejdsmiljøproblemer på steder, hvor der i forbindelse med indsamling opbevares større mængder af batterier, hvilket kunne gå ud over ansatte i butikker og ansatte i kommuner eller affaldsselskaber, som står for afhentning i butikkerne og for en evt. sortering.

I tilslutning til indsamlingsforsøget på Bornholm har Miljøstyrelsen derfor fundet det hensigtsmæssigt at få undersøgt afdampningen af kviksølv fra batterier.

Målingerne er foretaget følgende steder:

- I 2 butikker, som fungerede som afleveringssteder for brugte batterier.
- I varevogn anvendt til afhentning af batterier i de bornholmske butikker, der medvirkede i forsøget.
- I garagen, der blev anvendt ved sortering af de indsamlede batterier.

Målingerne skal altså kvantificere den mulige arbejdsmiljømæssige kviksølvpåvirkning i forbindelse med indsamling af brugte batterier.

Foruden målingerne på Bornholm, er der foretaget laboratoriemålinger på Teknologisk Insti-

tut. Der er her målt på nye batterier anbragt i målekasse og på batteriernes kviksølvafgivelse med og uden luftudskiftning.

Målingerne supplerer som nævnt i forordet tidligere målinger, som Miljøteknik udførte for Miljøstyrelsen i 1987-88 i samarbejde med Isotopcentralen. Også ved de tidligere forsøg er der foretaget målinger i laboratorium og på Bornholm. Resultaterne af de tidligere målinger findes i rapporten "Kviksølvafgasning fra batterier", December 1988 /2/. De vigtigste resultater i rapporten fra 1988 er desuden refereret i nærværende rapport sammen med resultaterne af de nye målinger. Rapporten fungerer herved som en sammenfatning af resultaterne af alle de målinger, der er udført i forbindelse med indsamlingsforsøget på Bornholm.

Målingerne af Hg-indholdet i luften på målestederne og i målekassen er foretaget ved, at luften suges igennem to glasrør anbragt i forlængelse af hinanden, hvori der er anbragt opstrimlet guld. Herved afsættes kviksølvet på guldstrimlerne. Hg-mængden bestemmes i laboratorium ved atomabsorptions-spektrofotometri. Guldet opvarmes i en luftstrøm, hvorved kviksølvet frigives og ledes direkte ind i målekuvetten, hvor absorptionen ved 273 nm måles. Udslaget kalibreres direkte over for primære standarder med kendt kviksølvindhold.

2. Måling ved indsamling

2.1 Måling i butikker

Der er i forbindelse med denne undersøgelse foretaget målinger i 2 butikker i Rønne, som har fungeret som afleveringssteder for brugte batterier. Det drejer sig om en fotoforretning og et supermarked. Der er hvert sted udført to målinger. Den ene er foretaget i umiddelbar nærhed af indsamlingsboksen (inden for 0,5 m), mens den anden måling er foretaget i baglokalet for fotoforretningens vedkommende og i en anden afdeling for supermarkedets vedkommende. I begge forretninger er der målt 1 - 1,5 m over gulvet, og i begge forretninger er der målt i formiddagstimerne.

Der er endvidere målt udendørs i gården bag fotoforretningen som udtryk for baggrundskoncentrationen.

Resultaterne af målingerne i de to forretninger fremgår af tabel 1.

Tabel 1. Resultater af målinger i butikker.

Butikstype	Målested	Hg-konc. ng/m ³
Fotoforretning	Butik	46
	Baglokale	33
Supermarked	Fotoafd.	117
	Anden afd.	63
Baggrund	I gård bag fotomagasin	12

Til sammenligning kan anføres at den hygiejniske grænseværdi (HGV) i Danmark er fastsat til 50 µg/m³ /3/, mens baggrundskoncentrationen for indendørsluft i Danmark opgives til 20-50 ng/m³ /4 s. 32/. Dvs. 1000 gange under den hygiejniske grænseværdi.

Som det ses, ligger alle værdier langt under HGV'en for kviksølv. Værdierne for fotoforretningen ligger endda under den tidligere angivne værdi for indendørs baggrundsluft. Den forhøjede værdi for supermarkedets vedkommende skyldes sandsynligvis tilstedeværelsen af indsamlingsboksen, og at der i måleperioden blev afleveret batterier. Indsamlingen af batterier har her givet anledning til forhøjede værdier.

Den målte udendørsluft svarer stort set til resultater fra målinger i København og Århus, som er henholdsvis 9 ng/m³ (variationsbredde 1 - 40 ng/m³) og 6 ng/m³ (variationsbredde 2 - 22

ng/m³) /4 s. 32/. Fotoforretningen er beliggende ud til ret trafikeret gade.

Som nævnt i indledningen er der også tidligere under indsamlingsforsøget foretaget målinger i butikker på Bornholm. Der blev ved denne lejlighed foretaget målinger i 6 butikker. Resultaterne herfra findes i tabel 2.

Tabel 2. Resultater af tidligere målinger i butikker.

Butikstype	Målested	Hg-konc. ng Hg/m ³
Urmager	Butik	15
	Værksted	94
Fotoforretning		120
TV-forretning		55/2500 ⁽¹⁾
Isenkram A		56
Isenkram B		32
Supermarked		810 ⁽²⁾

(1) Måling før og efter aflevering af batterier (ca. 90 knapceller).

(2) Der er afleveret batterier under målingen.

Som det ses af tabellen, ligger også disse værdier under den hygiejniske grænseværdi. Der er imidlertid en tydelig forhøjelse ved de målinger, der er foretaget, mens der er afleveret, eller efter der er afleveret brugte batterier i butikken

I værkstedet hos urmageren var der ca 100 knapceller under målingen. Resultaterne kunne tyde

på, at der sker monumentale forhøjelser af Hg-koncentrationen i luften i forbindelse med aflevering af batterier, og at knapceller i denne forbindelse bidrager væsentligt. Det kan dog ikke udelukkes, at der er andre faktorer f.eks. andre kviksølvholdige produkter i forretningerne, som også bidrager til de målte koncentrationer.

Rent arbejdsmiljømæssigt er der intet, der tyder på, at batteriindsamling under denne form kan give anledning til kviksølvkoncentrationer i luften i forretningslokalet, som er betænkelige i forhold til den hygiejniske grænseværdi.

2.2 Målinger i afhentningsbil

Som nævnt er der ved afhentningen af de indsamlede batterier anvendt en almindelig varebil. Da der ved indsamlingsforsøget blev indsamlet 70.000 batterier, som afhentedes en gang om måneden, vil en sådan bil transportere op til 10 - 12.000 batterier pr. gang. Disse vil afhængig af opbevaringen afgive kviksølv til luften i bilen i større eller mindre omfang.

De udførte målinger er foretaget af Teknologisk Institut ved afhentning af batterier i de bornholmske butikker på en måde og i en bil, som svarer til BOFA's. Dette er samtidig en måde, som ville være sandsynlig ved f.eks. kommunale ordninger. Afhentningen foregik over 2 dage, og der blev foretaget 2 separate målinger.

Ved afhentningen på Bornholm konstateredes, at batterierne i forretningerne tit var anbragt i åbne bæreposer. Systemet var tilrettelagt således, at indsamlingsbeholderen skulle bæres ud til bilen, og indholdet af hver af de 4 rum, beholderen var inddelt i, tømmes over i en plasticpose, som blev lukket. I forretningerne blev der imidlertid anvendt bæreposer når indsamlingsboksene var fyldte. Bæreposerne var til tider så fulde, at de var umulige at lukke, hvilket betød, at en del af batterierne blev transporteret i åbne poser. Dette har naturligvis øget kviksølvaftagningen i afhentningsbilen. På den anden side betød afhentningstidspunktet (august), at vinduerne i bilen det meste af tiden var rullet ned. Der var derfor ret god luftudskiftning i bilen med undtagelse af en periode på ca. 1 time den første dag, hvor bilen stod lukket.

Resultatet af målingerne i bilen under afhentning af batterier findes i tabel 3.

Tabel 3. Kviksølvkoncentrationer i luft i afhentningsbil

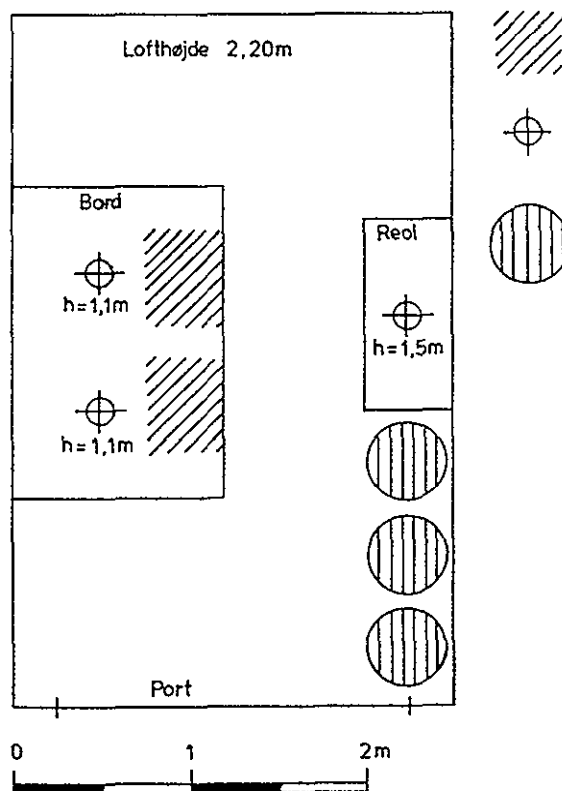
Målested	Temp. °C	Hg-konc. ng/m ³
Bil 1. dag	18	111
Bil 2. dag	18	36

Der er heller ikke her sket en overskridelse af HGV'en. Der er dog en væsentlig forskel på resultaterne fra de to dage, idet resultatet fra første dag (hvor bilen i en periode på ca. 1 time stod aflukket) er 3 gange højere end resultatet fra den følgende dag. Dette svarer til erfaringerne fra de tidligere forsøg og ved de målinger, der er udført i garagen, som omtales senere. Ved de tidligere forsøg er der målt forholdsvis høje koncentrationer i luften udenom batterier, som var anbragt i en lukket kasse.

2.3 Målinger i sorteringslokalet

Som nævnt foregik sorteringen af de indsamlede batterier på Bornholm i en garage i Rønne. Imellem sorteringerne anvendtes garagen til opmagasinering af en del af de indsamlede batterier. Der er målt i to situationer i lokalet. Dels ved den sædvanlige opmagasinering med

lukket port, dels ved sorteringen af batterierne. Under sorteringen stod porten i garagen åben, hvilket har betydet god luftudskiftning i måleperioden. Der er målt i ét punkt ved opmagasinerings, mens der ved sorteringen er målt i 3 punkter; to målinger i umiddelbar nærhed af sorteringspladserne og én bagved i ca. 1,5 m afstand på en reol. Ved målingen ved opmagasinerings anvendtes målestedet i reolen. Se fig. 1.



Figur 1. Grundplan af den garage i Rønne som blev anvendt til opbevaring og sortering af batterier.

Sorteringslokalet har et rumfang på ca. 20 m^3 . Under opmagasinerings var der ca. 2,5 tons

batterier i garagen, anbragt i 3 åbne tromler, som angivet på fig. 1 og i 3 palle-rammer med samme grundmål som Europa-paller. Under sortering var en palleramme med ca. 1 ton batterier fjernet fra lokalet for at skaffe plads. Ved selve sorteringen tømtes poserne fra indsamlingsbilen ud på bordet, og batterierne blev sorteret i 4 kategorier: brunsten, alkaliske, genopladelige og knapceller, samtidig med at antallet af hver kategori blev talt op. Denne håndtering af batterierne foregik, som fig. 1 viser, i umiddelbar nærhed af indsugningen på målerørene. resultatet herfra afspejler således godt den kviksølvkoncentration, der kan forventes i indåndingszonen ved manuel sortering af brugte batterier ved god luftudskiftning. Resultaterne fra sorteringssituationen findes i tabel 4.

Tabel 4. Kviksølvkoncentrationer i luft ved sortering af batterier.

Målepunkt	Temp. °C	Hg-koncentrationer ng/m ³
Bord, inderst	7	800
Bord, yderst	7	920
Reol	7	750

Den højeste værdi er målt ved sorteringspladsen nærmest den åbne port, hvor luftudskiftningen

må forventes at være størst. At der her har været den største afgivelse fra de batterier, der er sorteret i måleperioden, kan muligvis forklares ved, at der på pladsen ved porten er sorteret flere batterier, og at disse har været i en dårligere stand. Det er fra de tidligere målinger erfaringen, at jo mere korroderede batterier er, jo større vil Hg-afgivelsen fra dem være. De batterier, der blev sorteret i måleperioden, var gennemgående ret korroderede, fordi der var gået lang tid fra afhentningen i butikkerne til sorteringen.

Alle målingerne fra sorteringssituationen viser resultater, som ligger mere end 50 gange under den hygiejniske grænseværdi. I forhold til den målte baggrundskoncentration på 12 ng/m^3 er der dog tale om klart forhøjede værdier. Også i forhold til de koncentrationer, der blev målt i bilen, er der tale om klare forhøjelser. Her spiller den bedre udluftning i bilen med åbne ruder ind samtidig med, at der kun er håndteret batterier i bilen ved åben bagklap.

Resultatet af målingerne fra garagen i opbevaringssituationen er gengivet i tabel 5.

Table 5. Kviksølvkoncentrationer i luft ved opbevaring af batterier.

Målepunkt	Hg-koncentration ng/m ³
Reol	2525

Resultatet er her det højeste, der er målt "i marken" i forbindelse med indsamlingsforsøget på Bornholm. Som nævnt var der ca. 3 ton batterier i garagen. Batterierne var uindpakkede, og mange af især brunstensbatterierne var i ret dårlig stand. Samtidig var porten lukket i måleperioden, hvilket dog ikke betyder, at rummet har været hermetisk tæt. I sammenligning med målingerne fra sorteringen har luftudskiftningen dog været betydelig nedsat. Den forhøjede værdi i opbevaringssituationen kan ikke forklares ved forskellen i de målte temperaturer. Samtidig viser sammenligningen, hvor nødvendig det er at sikre god ventilation ved sortering af batterier.

Hvis sorteringen havde været gennemført ved lukket port, ville den hygiejniske grænseværdi muligvis have været overskredet.

3. Laboratoriemålinger

Ud over de målinger, der er foretaget på Bornholm, er der som nævnt i indledningen målt kviksølvafgasning fra nye batterier i laboratoriet på Teknologisk Institut. Der er målt både i åben kasse (med kontrolleret luftudskiftning) og i lukket kasse.

3.1 Afgasning med luftudskiftning

Laboratoriemålingerne er foretaget ved anbringelse af forskellige typer af batterier i et målekammer, som er foret med PTFE-film. I både indsugningen og udsugningen til målekammeret er anbragt en luftpumpe og 2 guldabsorbere. Guldabsorberne i indsugningen sørger for, at indsugningsluften er fri for kviksølv, mens absorberne i udsugningen opsamler det kviksølv, som batterierne afgiver. Ved hjælp af flowmetere indstilles luftmængderne, således at der findes et svagt overtryk i målekassen for at undgå, at der suges falsk luft ind med et ukendt kviksølvindhold. Absorberne i udsugningen analyseres ved AAS på samme måde som ved de tidligere beskrevne målinger. Inden målingerne er målekammeret blæst igennem med kviksølvfri luft i 120 min. med 5 l/min.

Ved laboratoriemålingerne med luftudskiftning er der målt på alkaliske, brunsten og kviksølvknappceller. For de alkaliske batteriers vedkommende er der målt dels på batterier med normalt kviksølvindhold og dels på batterier med reduceret kviksølvindhold. De sidstnævnte kaldes ofte for grønne batterier, fordi de i

kraft af deres mindre kviksølvindhold skulle være mere miljøvenlige, og fordi det reducerede kviksølvhold ofte fremgår af et grønt mærke på pakningen og/eller en grøn ring på batteriet. For visse fabrikater af "grønne" alkaliske batterier er der tale om en reduktion ned til 0,025 vægt pct., hvilket også fremgår af pakningen. Andre alkaliske batterier med reduceret kviksølvindhold er ikke mærket, men importøren oplyser, at der er tale om reducerede kviksølvindhold. Indholdet er ikke oplyst, men det skønnes at ligge mellem 0,3% og 0,025%.

Også visse fabrikater af brunstensbatterier findes med reduceret kviksølvindhold. For denne type er det dog angiveligt lykkedes helt at fjerne Hg-indholdet. Miljøstyrelsen har derfor kun fundet det relevant at foretage målinger på "almindelige" brunstensbatterier.

Der er endvidere målt på kviksølvknapceller. Disse findes kun i én udgave, idet en reduktion af kviksølvindholdet i denne type ville reducere batteriets kapacitet (holdbarhed) tilsvarende.

For hver type af batterier er der målt to gange med samme sammensætning af fabrikater hver gang (dobbeltforsøg).

Der er ved alle målingerne anvendt 24 stk. i R 20 størrelse (IEC-betegnelse). For knapcellerne er der anvendt 23 stk. i R 44 størrelse. Der er således udført dobbeltforsøg for at undersøge, om der er grund til at tro, at der inden for samme fabrikat findes enkelte batterier, som afgiver forholdsvis mere Hg.

Resultaterne af laboratorieforsøgene fremgår af tabel 6.

Tabel 6. Kviksølvaftgasningen fra forskellige typer af nye batterier samt baggrundskoncentrationen i laboratoriet.

Batteritype	Luftmængde		Absorber indhold ng	Konc. i luft ng/m ³
	l	l/ min		
Alkaliske 1	481.9	4.02	90	187
Alkaliske 2	481.0	4.01	15	31
Brunsten 1	470.0	3.92	<2	<4
Brunsten 2	474.0	3.95	<2	<4
Knapceller 1	477.0	3.98	2	4
Knapceller 2	478.0	3.98	<2	<4
"Grønne" Alkaliske 1	492.0	4.10	<2	<4
"Grønne" Alkaliske 2	474.0	3.95	<2	<4

Som det ses af luftmængderne, er der ikke pumpet samme mængde luft ud af målekammeret i de forskellige forsøg. Dette er korrigeret over for indsugningsluften, således at overtrykket i målekassen har holdt sig inden for 0,02 mbar (p = 0,05 til 0,07 mbar). Alle målinger er udført ved stuetemperatur (20 - 22 °C).

Som det ses, er der kun målt små afgivelser af kviksølv fra batterierne. Ved flere af målingerne ligger Hg-afgivelsen under detektionsgrænsen. Dette er tilfældet for brunstensbatterierne og for "grønne" alkaliske, mens knapcellerne ligger lige omkring detektionsgrænsen. De alkaliske batterier har haft langt den største kviksølvafgivelse, selvom der inden for denne type er en forskel på 6 gange mellem de to målinger. Forklaringen kunne være, at der inden for samme fabrikat er store svingninger i, hvor meget kviksølv batterierne afgiver. Dette regnes dog ikke at være tilfældet for de øvrige typer.

Med en luftudskiftning på 4 l/min er der foregået en udskiftning på ca. 7 gange i timen i målekammeret. Arbejdstilsynet anbefaler som hovedregel 2 gange i timen under almindelige arbejdsforhold.

Som nævnt i indledningen er der tidligere udført forsøg med måling af afdampning af kviksølv fra batterier. Ved disse målinger anvendtes brugte batterier fra indsamlingen på Bornholm. Afgasningen blev målt ved skiftende luftudskiftninger fra ca. 1 l/min. til ca. 3 l/min. Opsamling og analyse er foregået på samme måde som ved de nyere forsøg. Resultaterne fra de tidligere forsøg er refereret i tabel 7. Da der ikke er målt ved en luftudskiftning svarende til de nye forsøg (ca. 4 l/min.), er der foretaget logaritmisk regression på Hg-afgivelsen svarende til en luftudskiftning på 4 l/time. Da det ikke var muligt at gøre målekassen tæt ved de tidligere forsøg, er der endvidere korrigeret for den målte indflydelse fra Hg-indholdet

i den falske luft. Da denne ikke er målt ved 4 l/min. er bidraget fra den falske luft ved 4 l/min. ligeledes fundet ved logaritmisk regression.

Disse tal er således sammenlignelige med de målte værdier for de nye.

Tabel 7. Resultater fra tidligere forsøg /5 s.

6/

Batteritype	Luftmængde l/m	Konc. i luft ng/m ³
Alkaliske	4	154
Brunsten	4	1120

Hvor de målte værdier for alkaliske svarer godt til hinanden, ligger værdierne for brunsten og knapceller ved de tidligere forsøg langt over.

Forskellen mellem forsøgene kan efter al sandsynlighed tilskrives, at der i det tidligere forsøg blev anvendt brugte batterier, mens der i det nyeste forsøg er anvendt nye batterier. De anvendte brugte batterier er indsamlede batterier fra Bornholm, hvilket betyder, at de alle har været noget korroderede og hermed utætte. For brunstensbatterier er der endvidere det særlige, at anoden er en del af indkapslingen. Dette betyder, at indkapslingen vil blive mere eller mindre nedbrudt som følge af de elektro-

kemiske processer, som foregår under batteriets afladning. Dette kunne være en forklaring på den målte forskel i kviksølvafgivelsen fra nye og brugte brunstensbatterier.

Der er ikke anvendt samme antal og fabrikater ved de nye og de tidligere målinger. Ved de tidligere målinger er der anvendt 20 alkaliske, 52 brunsten og 20 knapceller, hvoraf ikke alle var HgO. Som nævnt er der i alle nye forsøg anvendt 24 alm. batterier og 23 knapceller ved hver måling. Forskellene i antal for brunsten og knapceller kan imidlertid ikke alene forklare forskellen i kviksølvafgivelsen.

Resultaterne af målingerne af Hg-afgivelsen fra "grønne" alkaliske batterier kan ikke relateres til tidligere forsøg, idet der ikke før er målt på denne type. Sammenholdes de to typer af alkaliske batterier viser målingerne, at det reducerede Hg-indhold også betyder en signifikant mindre afdampning fra "grønne" alkaliske batterier end fra batterierne uden reduceret kviksølvindhold.

Det overordnede i resultaterne er imidlertid, at der ved den anvendte luftudskiftning afgives Hg-mængder fra stavbatterier og knapceller, der ligger langt under den hygiejniske grænseværdi.

3.2 Afgasning uden luftudskiftning

Svarende til forsøgene med måling af kviksølvafgivelsen ved opbevaring af batterier i åbne beholdere (med luftudskiftning) er der også gennemført måling af ophobningen af kviksølv

afgivet fra batterier, som opbevares i lukkede beholdere. Der er her anvendt nye alkaliske og brunstens batterier. Disse typer er anvendt, fordi de alkaliske gav størst afgasning ved de nye forsøg, mens brunstensbatterier gav størst afgasning ved de tidligere forsøg med luftudskiftning. Batterierne er anbragt i en lukket pose, som først tømmes for luft og herefter pustes op med en kendt mængde kviksølvfri luft. Posen er lukket tæt, og den henstår herefter i et antal timer (her 121 timer), hvorefter den samme mængde suges ud af posen igennem guldabsorbere. Guldabsorberne analyseres på samme måde som ved de tidligere forsøg.

Også ved de tidligere forsøg er der gennemført forsøg med kviksølvafrigivelsen i lukkede beholdere. Der blev her anvendt brugte batterier og målt efter 109 timers henstand på en fraktion af batterier bestående af 52 brunstensbatterier, 20 alkaliske, 6 genopladelige og 20 knapceller. Fordelingen på typer svarer nogenlunde til salgsfordelingen i Danmark. Først er der målt på batterierne anbragt i indsamlingsboksen udsorteret i hvert sit rum dog med 3 "fejlsorterede" knapceller i rummet til brunstensbatterier. Dernæst er der målt på alle batterier blandet i een kasse. Målingerne viste, at det var den sorterede fraktion, der ophobede den største koncentration /2 s. 13/.

Resultaterne kan ses i tabel 8.

Tabel 8. Kviksølvafrigivelse fra nye alkaliske, brunstensbatterier og brugte blandede ved henstand i lukket rum.

Batteritype	Henstand timer	Hg-koncentration ng/m ³
Alkaliske	121	80.260
Brunsten	121	< 160
Sorterede af alle typer	121	75.000

Den opbyggede koncentration ved de nye alkaliske batterier er i forhold til de øvrige målinger meget høj. Afgasningen kan udregnes til ca. 0,3 ng/batteri/time. For forsøgene med luftudskiftning kan denne udregnes til ca. 1 ng/batteri/time. Batterierne afgiver altså mere Hg under velventilerede forhold. Der er således noget, der tyder på, at der i tæt emballage afgives Hg op til en vis koncentration, hvorefter der indstiller sig en ligevægt. Denne ligevægtskoncentration ligger iflg. dette resultat over den hygiejniske grænseværdi hvilket indikerer, at der kunne være grund til, f.eks. i forbindelse med indsamling af batterier, at tage visse forholdsregler særligt ved opbevaring af batterier i lukkede rum eller i lukkede beholdere. Det må dog understreges at forsøgene bygger på en enkelt måling på hver type hvilket naturligvis øger usikkerheden på resultatet.

Værdien for afgivelsen fra brunstensbatterierne er udtryk for detektionsgrænsen ved den anvendte analysemetode.

Værdien for afgivelsen fra de brugte sorterede batterier er omregnet fra 109 timers til 121 timers henstand ved logaritmisk regression. Selvom der ved dette forsøg er målt på et langt større antal batterier, som har været korroderede, er der altså målt en lidt lavere koncentration, som iøvrigt svarer meget godt til koncentrationen på ca. 80.000 ng/m³ fra de nye forsøg. Dette kunne tyde på, at der indstiller sig førnævnte ligevægt.

4. Sammenfatning og konklusion

Teknologisk Institut/Miljøteknik har for Miljøstyrelsen gennemført en række målinger af afdampningen af kviksølv fra batterier.

Målingerne er udført dels i forbindelse med den indsamling af batterier, der foregår på Bornholm, og i laboratorium på Teknologisk Institut. Målingerne har haft til formål at undersøge, om der ved indsamling, opbevaring og sortering af batterier kunne forekomme Hg-koncentrationer, som overskred den hygiejniske grænseværdi. Målingerne på Bornhold viste ingen tegn på overskridelser af denne værdi, som er på $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der blev målt på 2 afhentningssteder (de bornholmske butikker) i afhentningsbilen og i den garage, hvor batterierne opbevares og sorteres. Målingerne fra butikkerne og afhentningsbilen viser mindre forhøjelser i forhold til den målte baggrundsværdi. Den højeste ligger imidlertid over 400 gange under den hygiejniske grænseværdi.

Ved forsøgene fra opbevarings- og sorteringslokalet er der målt højere værdier. Navnlig i målingen i garagen ved lukket port gav anledning til et forholdsvist højt resultat (ca. $2500 \text{ ng}/\text{m}^3$), som dog ligger 20 gange under HGV'en.

Målingerne i laboratoriet blev udført på nye batterier i beholder med og uden luftudskiftning. Ved tidligere forsøg med brugte batterier, ligeledes udført af Teknologisk Institut/Miljøteknik for Miljøstyrelsen, er der målt en vis afdampning fra især stærkt korroderede

brunstensbatterier og knapceller, mens alkaliske batterier kun afgav meget små mængder. Ved målinger på alkaliske batterier er der målt afgivelser fra nye batterier, som svarer til afgivelsen fra brugte, mens der er målt noget lavere afgivelse fra nye knapceller og brunsten. Dette kan skyldes, at korrosion indvirker stærkest på knapceller og brunsten, hvilket forøger afdampningen fra brugte batterier af disse typer. Alkaliske batterier har en mere rustfri indkapsling og er i øvrigt konstrueret til at være læsikre på grund af batteriernes indhold af alkalisk elektrolyt. For brugte knapcellers og brunstens vedkommende kan afgivelsen også skyldes afsmitning til overfladen af den ene type fra den anden i.f.m. opbevaring af batterierne.

Ved målinger uden luftudskiftning på brunstensbatterier og alkaliske er der, svarende til situationen ved opbevaring, målt høje værdier for nye alkaliske batterier. De alkaliske blev udvalgt som type, fordi disse som nævnt afgav mest Hg ved forsøgene med nye batterier med luftudskiftning, mens brunstensbatterierne blev udvalgt, fordi disse ved de tidligere forsøg med brugte batterier afgav mest. Der blev her målt en koncentration på ca. $80 \mu\text{g Hg/m}^3$, hvilket svarer til 1,6 gange grænseværdien. Tilsvarende resultater er opnået ved de tidligere forsøg med gamle batterier. Det må dog understreges, at disse målinger er udført som enkeltforsøg, og der er ikke som ved målingerne med luftudskiftning udført dobbeltforsøg.

Ved opbevaring af batterier i lukkede (aflåste) rum er der derfor grund til at sikre en god

ventilation. Ved opbevaring af batterier i lukkede beholdere er der tilsvarende grund til at sørge for evakuering af den indespærrede luft, inden beholderen håndteres.

Referenceliste

- /1/ Miljøstyrelsen. Indsamling af batterier på Bornholm. Arbejdsrapport nr. 16 1989.

- /2/ Petersen, P.J. Christiansen, K. og Drabæk, I. Kviksølvaftgasning fra batterier. Teknologisk Institut/Miljøteknik. December 1988.

- /3/ Arbejdstilsynet. Liste over grænseværdier. Apr. 1988.

- /4/ Miljøstyrelsen. Kviksølvredegørelse. Anvendelse, forurening, løsningsforslag. Redegørelse nr. 5, 1987.

- /5/ Drabæk, Iver. Isotopcentralen. Kviksølvaftgasning fra batterier. Marts 1988 (ikke publ.)

