

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет інженерно-технологічний
Кафедра безпеки життєдіяльності

Пояснювальна записка

до *дипломної роботи* на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»
на тему: «Удосконалення способу утилізації відпрацьованих акумуляторів»

Виконав: здобувач вищої освіти за
освітньо-професійною програмою
Технології і засоби механізації
сільськогосподарського виробництва
спеціальності 208 Агроінженерія
ступеня вищої освіти «*магістр*» групи 5
Воронін Артем Анатолійович
Керівник: Лапенко Т. Г.
Рецензент: Горбенко О. В.

Полтава – 2021 року

ВСТУП

Актуальність теми. Завдання комплексної утилізації нікель-кадмієвих акумуляторів (НКА) мають велике значення для багатьох галузей сучасної економіки. Ці завдання тісно пов'язані зі зниженням екологічної небезпеки виробництва і експлуатації хімічних джерел струму (ХДС). Заміна електрохімічних систем ХДС, що містять кадмій, на металгідридні, нікель-водневі, літій-іонні системи тісно пов'язана з розробкою технологій, спрямованих на виведення металевого кадмію з технологічного обороту. Основними напрямками таких розробок є: неруйнівна регенерація і відновлення експлуатаційних характеристик нікель-кадмієвих акумуляторів, утилізація активних матеріалів з отриманням альтернативних продуктів.

В даний час відомі способи регенерації НКА, засновані на спеціальних режимах заряду, і способи утилізації, спрямовані на рециклінг. Однак відсутність взаємозв'язків цих підходів значно знижує їх економічну і екологічну ефективність.

У зв'язку з цим розробка єдиної системи регенерації і утилізації НКА представляється актуальною для розвитку наукових основ екологічно чистих технологій, а також представляє практичний інтерес.

Мета дослідження. Вибір і встановлення закономірностей взаємопов'язаних екологічно чистих процесів регенерації і утилізації акумуляторів.

Об'єкт дослідження. Технологічний процес анодного розчинення кадмію в лужному електроліті.

Предмет дослідження. Закономірності формування та отримання ультрадисперсних порошків нікелю та кадмію.

Методика досліджень. Методологія і методи дослідження передбачали теоретичні дослідження робочих гіпотез, їх експериментальну

перевірку в реальних умовах експлуатації та економічну ефективність результатів роботи.

Теоретична та практична значущість. Розкриті кінетичні закономірності формування і отримання ультрадисперсних порошоків нікелю та кадмію. Вивчено процеси анодного розчинення кадмію в лужному електроліті, що визначають зниження ємності негерметичних нікель-кадмієвих акумуляторів і закономірності формування гранулометричного складу порошоків нікелю та кадмію.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Неруйнівні технології утилізації акумуляторів

В даний час зниження виробництва кадмію з природних джерел сировини, що спостерігалось в європейських країнах, компенсується зростанням його виробництва в деяких країнах Азії. Більш того, зростання і зміцнення ринку нікель-кадмієвих акумуляторів (НКА) в Китаї породжує підвищення попиту на них і в інших країнах. Ця ситуація викликає розвиток виробництва кадмію з вторинних ресурсів і регенерацію відпрацьованих батарей. Технології такої регенерації і утилізації мають не тільки екологічне, а й економічне значення. Постійно поповнюваний ресурс відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів забезпечує тисячі тон кадмію і нікелю. Існуючі технології орієнтовані на великотоннажну переробку з одержанням низькоякісних продуктів, через що знижується економічна ефективність утилізації. Диференційований підхід до переробки сировини створює передумови до створення екологічно чистого та економічно ефективного виробництва.

Технології утилізації НКА розвиваються в двох основних напрямках: неруйнуючому і руйнуючому [1, 2]. Перша пов'язана із застосуванням спеціальних режимів формувального і тренувального заряд-розрядного циклювання в звичайних і спеціальних (змінно-струмових) режимах. Руйнівний напрямок утилізації полягає в повному розбиранні акумуляторів і переробці їх активних матеріалів.

Деградація НКА, що виражається в зниженні експлуатаційних характеристик в процесах тривалого заряд-розрядного циклювання, може бути обумовлена [3, 4]:

- осипання активних мас оксидно-нікелевого та кадмієвого електродів, що «вимикає» з процесу частину активного матеріалу електродів, чому передують зниження електропровідності електрода [5];

- пасивацією частини поверхні електрода неелектропровідними шарами (карбонати) [5];

- зміною кількості і складу електроліту і його перерозподіл усередині акумулятора, пов'язаний зі збільшенням щільності струму. При цьому процес заряду і розряду по товщині електрода протікає неоднаково. Перші зовнішні шари працюють на повну ємність, в той час як глибинні шари майже не працюють [6];

- утворенням і зростанням дендритів металевого кадмію, в результаті якого може виникнути коротке замикання [6]. У всіх системах, де негативні і позитивні електроди в якійсь мірі розчинні в електроліті, можливе утворення шунтуючих містків як результат відновлення іонів цих металів [7].

Відомі різні причини короткого замикання. Під час перемикавання нікель-кадмієвого акумулятора було виявлено, що відновлення гідроксиду кадмію до кадмію на нікелевому електроді відбувається при реакції виділення водню. Ця реакція відновлення може сприяти з'єднанню дендритів кадмію з сепаратором і стати причиною внутрішніх коротких замикань. В огляді [7] показано, що іноді НКА володіють деякою «аномалією», при переполнюваннях ці акумулятори «самозахищаються» шляхом утворення мікрокороткого замикання, зникаючого при подальшому заряді. Складність діагностики процесу виникнення коротких замикань полягає в випадково-імовірнісний характер його появи в часі. Забруднення сепараційного матеріалу сполуками кадмію, що виникає в процесі тривалої експлуатації, обумовлено протіканням електродних процесів на кадмієвому електроді через розчин з утворенням проміжних продуктів гідроксокомплексів кадмію

- необоротне споживання кисню всередині замкнутої системи акумулятора через окислення органічних складових, що призводять до появи в газовій фазі водню і виходу акумулятора з ладу [7];

- пасивація кадмієвого електрода в разі циклювання акумуляторів з коефіцієнтом використання фактичної ємності на рівні 10-30%, що найбільш характерно при експлуатації акумуляторів в буферних режимах [7];

- нерівномірний розподіл струму всередині пористого електрода, що призводить до зміни електропровідності електрода і зниження ефективності його використання [8];

- виділенням газоподібних продуктів в порах електрода в процесі експлуатації, що призводить до зниження його ефективності [8];

- утворенням дендритів карбонату літію, які спільно з гідроксидом кадмію можуть викликати замикання електродів [8].

Термін служби акумуляторів безпосередньо залежить від умов і режиму експлуатації: режиму заряду, режиму і глибини розряду, тривалості паузи між зарядом і розрядом під час циклювання, умов зберігання і високої температури, в результаті якої прискорюються всі хімічні реакції, які в свою чергу призводять до зниження характеристик акумулятора [9].

Перераховані вище причини спонтанних відмов нікель-кадмієвих акумуляторів не утворюють їх повний перелік. Крім того, незрозуміла природа процесів, пов'язаних зі старінням активних матеріалів, в зв'язку з чим виникає необхідність проведення додаткових досліджень причин відмов.

В даний час велика увага приділяється спеціальними режимами заряду для формування та відновлення ємності лужних акумуляторів.

Способи та пристрої прискореного формування електродів і відновлення ємності лужних акумуляторних батарей були розглянуті в роботі [10], в якій для відновлення ємності акумулятора пропонувалося використання змінного асиметричного струму, що дозволяє скоротити час формування в три рази в порівнянні з діючими нормативними вимогами.

Проведено дослідження по знаходженню оптимальних режимів формування нікель-кадмієвих акумуляторів асиметричним струмом промислової частоти. В результаті проведених досліджень, оптимальним є режим, при якому величина зворотного імпульсу становить 40% від прямого.

Для прискореного формування асиметричним струмом пропонують використовувати форму струму з відносно коротким анодним імпульсом великої амплітуди і тривалим катодним імпульсом малої амплітуди. Недоліки цього методу: значні омичні втрати і перегрів акумуляторів; економічно недоцільно застосування даного методу для акумуляторів більшої місткості.

Так як електроди акумуляторів мають пористу структуру, то застосування постійного струму при формуванні ємності акумуляторів має обмежені можливості. Збільшення струму при прискореному заряді призводить до нерівномірного розподілу заряду по глибині електрода [11]. В результаті такого заряду поверхня електрода швидко заряджається до потенціалу газовиділення, а основна частина електрода виявляється недозаряджена або взагалі розряджена [3, 4, 10].

Для повного заряду і розряду акумуляторів постійним струмом застосовують дозарядку і дорозряд, знижуючи при цьому поступово щільність струму до кінця заряду або розряду.

Для відновлення ємності і прискореного заряду пропонується впливати на акумулятор акустичним шумом. В результаті такого впливу знижується внутрішній опір акумулятора. Аналогічний ефект досягається за рахунок модуляції імпульсу заряду високою частотою [11].

Останнім часом було розроблено багато способів і механізмів формування та відновлення ємності нікель-кадмієвих акумуляторів постійним струмом. При визначенні критеріїв оптимальності обраних режимів необхідно враховувати не тільки ефективність електрохімічних

процесів, але і взаємозв'язок обраних режимів з особливостями їх технічної реалізації [12].

Відомий спосіб відновлення нікель-кадмієвих акумуляторів, що входять в батарею, який полягає в попередньому розряді батареї акумуляторів до $0 - 0,5$ В з подальшим зарядом його до максимального значення, передбаченого технічними характеристиками. При відсутності в батареї короткозамкнутих елементів проводиться, як мінімум один відновлювальний цикл, який представляє собою розряд і заряд батареї за допомогою постійного по амплітуді змінного струму з частотою 20 кГц – 80 Гц. У разі наявності в батареї короткозамкнутих елементів перед відновним циклом попередньо акумулятор заряджають струмом номінальної величини, потім багаторазово здійснюють процес: розряду батареї конденсатором ємністю 10000 мкФ, зарядженого до напруги $25 - 60$ В і подальшого заряду акумуляторної батареї до номінального значення вирівнюючим струмом, в $4 - 10$ разів меншим номінального [13].

Існує спосіб для швидкого заряду акумуляторної батареї, який полягає в подачі кількох зарядних імпульсів, розділених паузою. Бажано, щоб амплітуда розрядних імпульсів була приблизно рівною амплітуді зарядних імпульсів, однак, розрядні імпульси повинні мати значно меншу тривалість, ніж зарядні імпульси. В результаті цього спрощується процес відновлення і підвищується експлуатаційна надійність [14].

Відомий спосіб заряду вторинних хімічних джерел струму, що полягає в подачі на батарею акумуляторів послідовності зарядних, а потім розрядних імпульсів, з паузами, що відділяють сукупність розрядних і зарядних імпульсів, і повторення цих операцій до повного заряду батареї. Тривалість, число і амплітуда зарядних імпульсів контролюються для підтримки температури електроліту в діапазоні, оптимальному для формування акумулятора. В результаті досягається зниження внутрішнього опору при

заряді, збільшення ефективності заряду, зниження розігріву акумулятора [14].

Існує спосіб відновлення НКА змінним асиметричним струмом, що полягає в заряді акумуляторів різнополярними імпульсами струму [15]. Заряд батареї ведуть при співвідношенні амплітуд розрядного й зарядного струмів і співвідношенні тривалості розрядного й зарядного імпульсів, які визначаються індивідуально для кожного типу акумуляторів за допомогою двофакторного експерименту в інтервалах $5 \div 10$ і $0,1 \div 0,9$ відповідно. Циклювання акумулятора відбувається до тих пір, поки ємність не перестане збільшуватися. Недоліком даного способу є те, що він може бути використаний для відновлення і формування акумуляторів тільки після тривалого зберігання, тобто для нових акумуляторів, у яких в результаті тривалого зберігання активна речовина перейшла в більш пасивні фази. Тоді, тренуючи активну речовину змінним асиметричним струмом, можна її повернути в більш активний стан. У разі відновлення акумуляторів з тривалим терміном експлуатації існують і інші причини втрати ємності, зокрема, короткі замикання електродів внаслідок проростання дендритів і т.д. Даний метод відновлення ніяк не вирішує подібні проблеми.

1.2 Технології та процеси руйнуючої утилізації акумуляторів

Основними компонентами позитивного електрода є гідроксооксид нікелю (гідрат закису нікелю), електропровідна добавка та легуючі добавки.

Запропоновано склад активної маси позитивного електрода, в якому струмовідведення електрода виконане з нікелевої губчастої структури з щільністю $0,2-2,5$ г/см³ і розміром пір $0,6-2,5$ мм. Використання нікелевої губки із зазначеними параметрами дозволяє забезпечити високоефективний струмовідвід і хороше зчеплення активної маси з струмовідводом за рахунок розвиненої тривимірної структури нікелевої губки і розміщення активної

маси в порах струмовідводу. Пори струмовідводу за функціональною ознакою є мініатюрною ламеллю, всередині якої розміщена активна маса. Низька щільність губки при розвиненій тривимірній структурі забезпечує високоефективний струмовідвід при малій масі, що підвищує питомі електричні характеристики електрода. Активна маса містить, мас. %: гідрат закису нікелю – 45-75; нікелевий порошок – 20-40 і активуючу добавку – 2-3, при насипній щільності нікелевого порошку $0,3-1,5 \text{ г/см}^3$. Зазначений склад активної маси забезпечує високий коефіцієнт її використання і малий внутрішній опір за рахунок використання дисперсного нікелевого порошку в якості струмопровідної добавки. Нікелевий порошок в активній масі розташовується між зернами гідрату закису нікелю, забезпечуючи підвищену електропровідність активної маси. В якості активуючої добавки запропоновано використовувати з'єднання кобальту або гідроксид барію. Наявність добавок підвищує коефіцієнт використання активної маси.

Відомий склад активної маси негативних пластин лужного акумулятора [15], який містить оксид кадмію, що активує добавку гідроксиду нікелю, стабілізуючу поверхнево-активну добавку. Стабілізуюча поверхнево-активна добавка містить натрієву сіль целюлозо-гліколеву кислоти зі ступенем заміщення 65 - 90 і рівнем полімеризації 400 - 600 при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: гідроксид нікелю – 6 - 7; натрієва сіль целюлозо-гліколевої кислоти - 1,8 - 2,0; оксид кадмію - інше. Використання запропонованої активної маси дозволяє виключити утворення інтерметаліду, який призводить до зниження робочої напруги лужного акумулятора при циклюванні його в буферних режимах з низьким коефіцієнтом використання ємності.

Запропоновано спосіб виготовлення активної маси негативних пластин лужного нікель-кадмієвого акумулятора [16], що включає змішування оксиду кадмію і активує добавки у співвідношенні масових часток $0,85 \div 0,95$ оксиду кадмію і $0,5 \div 0,15$ електролітичного нікелевого порошку, як активує

добавки, ущільнення до $1,3 \div 1,7 \text{ г/см}^3$ і обробку у відновлювальній атмосфері при температурі $270 \div 360^\circ\text{C}$, причому термообробку змішаних компонентів активної маси проводять до досягнення значення втрати маси $2,0 \div 4,5\%$ по відношенню до вихідної. Електролітичний нікелевий порошок має середній розмір часток від 0,3 до 1,7 мкм.

Активна маса намазного негативного електрода лужного акумулятора [16] може містити оксид кадмію, що активують добавки і оксид сурми (III) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: гідрат закису нікелю 3,0 - 6,7, фракція солярова 1,0 - 3,0, оксид сурми (III) 5 - 10, карбоксиметилцелюлоза 0,5 - 2,0, оксид кадмію - інше. Збільшення вмісту оксид сурми (III) до 5 - 10 мас. % призводить до підвищення та стабілізації розрядної напруги при жорстких режимах розряду.

У технологіях переробки активних мас нікель-кадмієвого акумулятора застосовують пірометалургічні, хімічні, електрохімічні і комбіновані процеси. При цьому продукти переробки можуть бути найрізноманітніші (рис. 1.1).

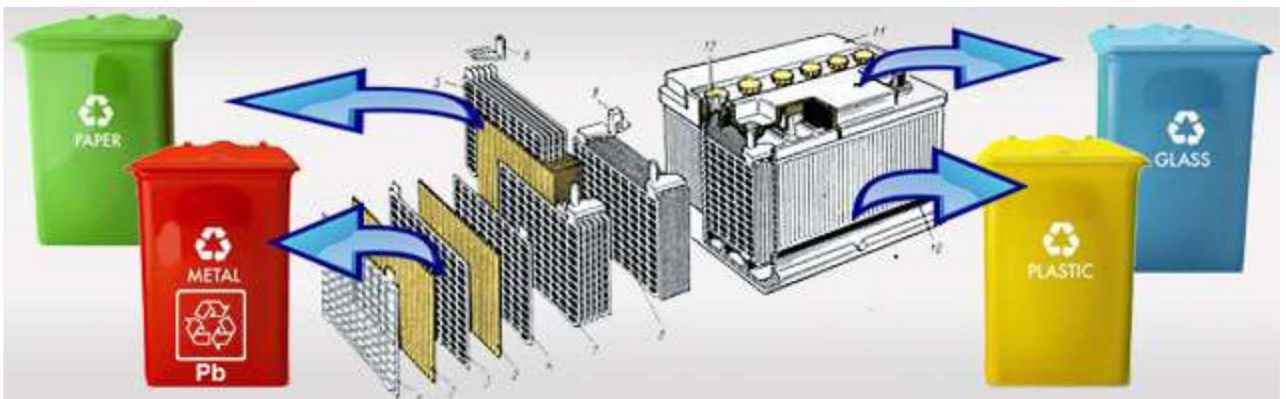


Рисунок 1.1 – Продукти переробки акумуляторів

Пірометалургічні методи утилізації активних матеріалів нікель-кадмієвих акумуляторів засновані на процесах їх високотемпературної обробки. Так, відомий спосіб отримання активної маси для кадмієвих

електродів з відпрацьованого нікель-кадмієвого акумулятора [17], що полягає в отриманні металевого кадмію з подальшою його сублімацією, окисленням до оксиду кадмію і змішанням з активуючими добавками. Кадмієву масу відпрацьованого лужного нікель-кадмієвого акумулятора відокремлюють від металеві складової і змішують з вуглецем в співвідношенні 0,020 - 0,200 кг вуглецю на 1 кг кадмію, що міститься в масі, і завантажують суміш в камеру нагрівання печі з витримкою при температурі 650 - 1100°C протягом 5 - 15 годин без доступу кисню. В результаті такої технології можливе отримання кадмію чистоти 99,92%.

Можлива переробка відходів кадмію з нікель-кадмієвих акумуляторів за допомогою металургійного вакуумного поділу [18]. Методами термодинамічної теорії і чисельного моделювання була проведена оптимізація робочих параметрів утилізації кадмію. В результаті були отримані умови: температура 1073 К, час розігріву 2,5 год., 2 мас. % додавання порошку графіту. При цьому можливе отримання кадмію чистотою 99,99%.

Крім пірометалургійних технологій утилізації нікель-кадмієвих акумуляторів розвиваються і гідрометалургійні технології. Повідомлялося про кислотне вилуговування, рідинну екстракцію, мембранних та іонообмінних технологіях отримання нікелю і кадмію [19]. Першим етапом цих технологій є вилуговування активних мас електродів сірчаною кислотою. Так як електродні матеріали складаються з гідроксидів *Ni*, *Cd* і *Co*, процес можливий в 0,5 моль/л кислоти ($pH = 1$) при кімнатній температурі. При більш високих значеннях pH розчинення гідроксидів металів відбувається з низьким виходом, в зв'язку з чим необхідно збільшувати тривалість процесу. Крім розчинення гідроксидів необхідно переводити в розчин і металеву складову, для чого використовують додатково 20% сірчану кислоту з додаванням 30% перекису водню.

Отримання металів з розчинів вилуговування здійснюють методами електролітичного рафінування [20].

Існують також методи переробки твердих нікель вмісних відходів, в яких широко використовується аміачне і кислотне вилуговування [21]. Так, авторами роботи [21] була запропонована схема переробки нікель-залізних акумуляторів зі стадією сульфатного вилуговування нікелю з позитивних електродів. У даній роботі був проведений аналіз активної маси відпрацьованого нікелевого електрода, досліджено кінетику розчинення порошку гідроксиду нікелю і активної маси в розчинах сірчаної кислоти при різних температурах (25, 50 і 75°C).

Хімічні методи утилізації засновані на перекладі активних матеріалів в розчин з допомогою різних реагентів.

Авторами роботи [22] було досліджено вплив добавки H_2O_2 до розчину вилуговування на ефективність процесу розчинення. Дослідження електролітичного отримання нікелю і кадмію проводили при $pH = 9$ і щільності струму (100 і 400 A/m^2). Під час електролізу визначали концентрації, а також вимірювали потенціали електродів і загальну напругу. За отриманими даними були розраховані ефективність вилуговування і електролітичного вилучення. Кінцевими продуктами були метали високої чистоти (98 - 100% кадмій, 98 - 99% нікель). Максимальні виходи процесів відновлення кадмію і нікелю з відпрацьованих акумуляторів склали 92% і 67% відповідно.

Існують методи [12], що включають подрібнення відпрацьованих нікель-кадмієвих батарей, і отримання розчину, що містить Ni , Cd , Fe . Залізо з розчину видаляли окисненням за допомогою H_2O_2 , регулювання величини pH і подальшим фільтруванням. Встановлено, що електроди, що містять зазначену суміш, мають ті ж характеристики, що й звичайні електроди. Відмінною рисою описаного процесу повторного використання

відпрацьованих батарей є відсутність необхідності поділу Ni і Cd в змішаних відходах.

Слід зазначити, що утилізація активних матеріалів електролітичними методами розширює можливості застосування отриманих продуктів. Крім компактних металів доцільне використання їх порошків. Можливості такої переробки будуть розглянуті далі.

1.3 Отримання і застосування електролітичних порошків

Металеві порошки характеризуються технологічними, фізичними і хімічними властивостями.

До технологічних властивостей [18] відносяться: насипна щільність [20], що представляє собою масу одиниці об'єму вільно насипаного порошку; відносна щільність – відношення насипної щільності та щільності металу в безпористому стані; плинність – здатність порошку заповнювати певну форму, що виражається через число грамів порошку, що протікає за 1 с через воронку з діаметром вихідного отвору (носики воронки) 2,5 мм; пресованість [10] – здатність порошку під тиском стискаючих зусиль утворювати заготовку заданої форми і розмірів (формованість) з мінімально допустимою щільністю (ущільненість).

До фізичних характеристик порошків відносяться форма і розмір часток порошків. Вони можуть різко відрізнятися за формою (рисунок 1.2) (від ниткоподібних до сферичних) і розмірами (від часток до сотень і навіть тисяч мікрометрів), а також мають різний хімічний склад. Важлива характеристика порошків – гранулометричний склад, під яким розуміється співвідношення кількості частинок різних розмірів (фракцій), виражене у відсотках. Розміри частинок порошку зазвичай складають 0,1-100 мкм. Фракції порошків розмірами більше 100 мкм називають гранулами, менше 0,1 мкм – пудрою. Визначення гранулометричного складу може проводитися

за допомогою просіювання порошку через набір сит [9]. Цей метод можна застосовувати до порошків розмірами більше 40 мкм; для більш дисперсних порошків застосовується метод седиментації [9] і мікроскопічний аналіз за допомогою оптичного або електронного мікроскопа [10]. Також до фізичних характеристик відноситься питома поверхня порошків, під якою розуміють сумарну поверхню всіх частинок порошку, взятого в одиниці об'єму або маси.

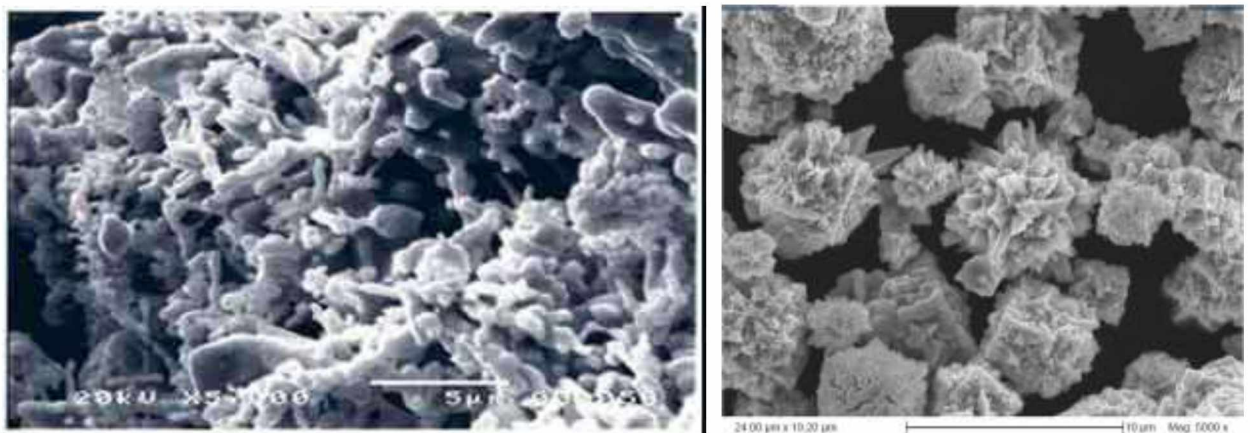


Рисунок 1.2 – Нікелевий порошок, отриманий електролітичним способом з водних розчинів (а), порошок для порошкової металургії (б)

До хімічних характеристик відносяться хімічний склад порошку (як порошку чистого металу, так і порошку сплаву), визначення якого проводиться за методиками відповідних компактних (беспористих) металів і сплавів. До хімічних характеристик відносять також пірофорність – здатність порошку самозайматися при контакті з повітрям – і токсичність – отруйність порошків. Якщо в компактному стані більшість металів нешкідливі, то в порошковій формі, потрапляючи в атмосферу приміщень, вони утворюють аерозолі, які при вдиханні повітря або прийомі їжі можуть викликати хворобливий стан [18].

Нікелеві і кадмієві порошки знаходять застосування в багатьох галузях промисловості [19]:

- в порошковій металургії;
- в технологічних процесах виготовлення електродних пластин лужних акумуляторів, пористих фільтруючих матеріалів, магнітів, електричних контактів;
- в процесах відновлення зносостійких покриттів на деталях авіаційних двигунів;
- при отриманні захисних покриттів на графіті.

Важливою сферою застосування металевих порошоків є застосування їх в технологіях хімічних джерел струму. У технологічних процесах виготовлення нікель-кадмієвих батарей, а також нікельметалогідрідних акумуляторів і літій-іонних вторинних батарей в якості активних катодних матеріалів широко застосовуються порошки оксидів і гідроксидів нікелю [20].

Функціональні металовмісні матеріали триботехнічного призначення останнім часом широко використовуються на ринку автохімії для виготовлення металоплакуючих мастил, модифікаторів тертя, реметалізаторів і т.д., що забезпечують антифрикційність і відновлення зношених деталей машин, зокрема безрозбірного ремонт ДВС. Матеріали такого роду містять в своєму складі композиції ультрадисперсних порошоків (УДП) індивідуальних м'яких металів, їх сплавів або систем типу ядро — оболонка, де в якості металів частіше за інших використовуються мідь, свинець, нікель, олово, цинк і т.д. Отримання цих металів, особливо в ультрадисперсному стані, як відомо, пов'язано зі значними енергетичними затратами, вимагає спеціальних заходів по стабілізації одержуваних продуктів і захисту їх від шкідливого впливу навколишнього середовища, найчастіше кисню повітря.

Універсальність сировинної бази, що включає компактні метали, сплави, оксиди, солі, в тому числі підлягають утилізації металовмісні

матеріали у вигляді металобрухту, електродні матеріали відпрацьованих акумуляторів, промислових стоків і розчинів [21] відкриває широкі перспективи для застосування електрохімічних технологій при отриманні металевих УДП. Крім того, електрохімічна переробка відходів у високоефективні функціональні матеріали триботехнічного призначення при забезпеченні технічної ефективності, економічної доцільності та екологічної безпеки, в повній мірі відповідає принципам зеленої трибології.

Висновки та завдання досліджень

Розглянуті методи утилізації акумуляторів дозволяють проводити цей процес з високою продуктивністю, але при цьому пов'язані зі значними матеріальними і енергетичними затратами. Ефективність технологій утилізації може бути значно підвищена, якщо в їх складі неруйнівні і руйнуючі методи будуть представлені у вигляді єдиного комплексу. Важливою складовою цього комплексу є отримання продуктів утилізації розширеного спектру застосування, що виходить за межі власне виробництва акумуляторів. Для цього перспективним видається переробка активних матеріалів акумуляторів в ультрадисперсні металеві порошки.

Основні завдання дослідження:

- дослідження причин втрати ємності акумуляторів в процесі експлуатації;
- розробка критеріїв вибору напрямку переробки акумуляторів;
- вибір і оптимізація процесів неруйнуючої регенерації акумуляторів;
- вибір технологічної схеми переробки активних матеріалів акумуляторів;
- дослідження можливості практичного застосування продуктів утилізації акумуляторів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктами дослідження в даній роботі були нікель-кадмієві акумулятори трьох типів, що вийшли з ладу: 6 акумуляторів НК 125 з номінальною ємністю 125 А·год., 5 акумуляторів SBL 372 (SAFT, Франція) з номінальною ємністю 360 А·год. і 6 акумуляторів SLP 12 (SAFT, Франція) (рис. 2.1.) з номінальною ємністю 120 А·год., що входять до складу батареї, яка обслуговує системи безперебійного електроживлення. Термін служби акумуляторів становив 15 - 20 років. Основними причинами виходу з ладу акумуляторів, досліджуваних в роботі, були: розбухання; термічна відмова; підвищений саморозряд; витік електроліту і різке газовиділення.



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд нікель-кадмієвого акумулятора SLP 12 (SAFT, Франція)

2.2 Методика тестування окремих ламелей

Верхню частину корпусу банки акумулятора надпилювали по всьому периметру і витягували блоки електродів (рисунок 2.2).

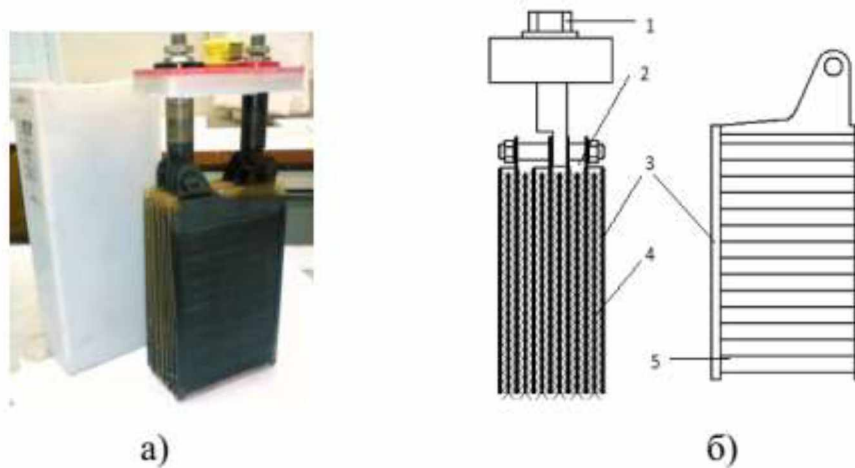


Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд (а) і принципова конструкція (б) акумулятора SLP 12 і окремого електрода: 1 - струмовивід; 2 - з'єднання електродів; 3 - електрод; 4 - сепаратор; 5 - ламель

Конструктивно пластини позитивних електродів зібрані з ламелей, заповнених активною масою на основі гідрату закису нікелю $NiOOH$. Пластини негативних електродів зібрані з ламелей, заповнених активною масою на основі гідроксиду кадмію (рисунок 2.3). Нікелеві і кадмієві ламелі розташовані горизонтально по 14 штук в пластині. Всього в акумуляторі 84 нікелевих і 98 кадмієвих ламелей. Струмиводи однополярних пластин зібрані разом і прикріплені болтами до позитивних і негативних струмовиводів на корпусі акумулятора. Позитивні і негативні електроди розділені між собою сепарацією.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд електрода, що складається з 14 горизонтально розташованих ламелей (позитивних або негативних)

Для розрахунку теоретичної ємності нікелевої і кадмієвої ламелей, вважали, що зв'язуюче разом з втратою активного матеріалу при розбиранні ламелі, становить 15% від загальної маси.

З пластин позитивних електродів було відібрано 30, а з пластин негативних електродів 60 ламелей. Для запобігання висипання активних мас з ламелей вони були обтиснуті по обидва боки нікелевою фольгою і прошиті нікелевим дротом діаметром 0,2 мм. З одного кінця кожної ламелі був виведений нікелевий струмовивід.

Дослідження розрядних і зарядних характеристик відібраних ламелей проводили в установці для роздільного циклювання, що складається з двох ванн (рисунок 2.4). В одній з ванн розміщували ламелі позитивного електрода, в іншій - негативного електрода. Ламелі в обох ваннах були з'єднані послідовно. В якості допоміжного електрода використовували нікелеву фольгу.

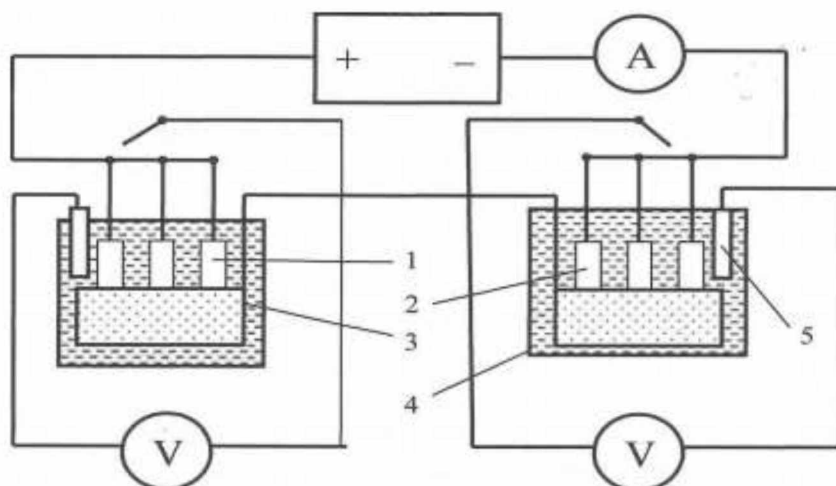


Рисунок 2.4 – Схема для дослідження характеристик ламелей: 1 - позитивні ламелі; 2 - негативні ламелі; 3 - допоміжний нікелевий електрод; 4 - ванни для ламелей з розчином КОН; 5 - електрод порівняння хлорсрібний

Електролітом служив розчин 250 г/л гідроксиду калію (КОН). Установку підключали до джерела постійного струму НУ3005. Зарядний струм при циклюванні ламелей становив 1,4 А, час заряду 4 години, розрядний струм 1,4 А. У процесі циклювання вимірювали потенціали кожної ламелі в процесі їх заряду і розряду. Для вимірювань використовували хлорсрібний електрод порівняння типу ЕВЛ-1М1. Електрод порівняння поміщали в лужний електроліт тільки на час вимірювання, щоб уникнути попадання в зовнішній відсік електрода використаного електроліту. Вимірювання проводили катодним вольтметром потенціостата П5848.

Збірка макета проводилася в такій послідовності (рисунок 2.5):

1. Укладали в один пакет ламель позитивного електрода і дві ламелі негативного електрода, розділені сепарацією.
2. Зібраний пакет фіксували за допомогою двох фіксаторів збірки 6 (фторопластова стрічка) і перевіряли відсутність короткого замикання (КЗ).
3. Зібраний пакет поміщали в комірку 7 і заливали електролітом 5 (КОН). Перед проведенням вимірів комірку витримували 12 годин.

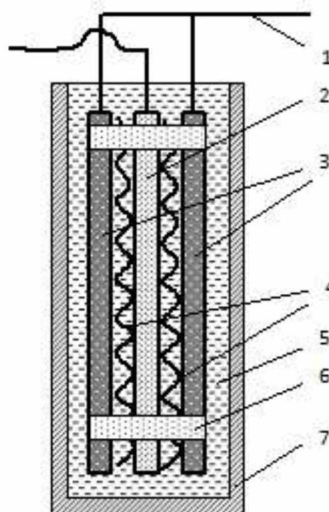


Рисунок 2.5 – Макет експериментальної комірки для проведення діагностичних випробувань: 1 - струмовивід; 2 - позитивна ламель; 3 - негативна ламель; 4 - гофрована сепарація; 5 - розчин КОН; 6 - фіксатор збірки (фторопластова стрічка); 7 - корпус комірки (поліметилметакрилат)

Для вольтаметричних і хронопотенціометричних досліджень електродних матеріалів використовували пастовий електрод, який виготовляли за технологією «каталітичних чорнил». Для цього активну масу ламелі позитивного електрода акумулятора розмелювали, просівали, сушили, а потім 72% активної маси оксидно-нікелевого електрода змішували з наступними компонентами: 20% N-метилпіролідона, 8% Ф - 32Л (фторопластовий порошок). Отриману суміш наносили тонким шаром на обидві сторони пластини зі скловуглецю і сушили в печі протягом 2 годин при температурі 100°C. Теоретична ємність такого електрода становила 10 мА·год.

Висновки

У другому розділі «Методика й основні методи досліджень» описано загальну схему досліджень. Методичну основу організації роботи складала:

системний підхід, що передбачає формулювання гіпотези, постановку завдань, вибір шляхів рішення, проведення експерименту, аналіз результатів і математична обробка; апробація і впровадження нових рішень.

Представлена загальна методика досліджень, що враховує залежність конструктивних і технологічних параметрів на показники досліджуваного процесу.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТЕОРЕТИЧНИХ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Результати циклювання акумуляторів різного типу

Випробування акумуляторів SLP 12, що знаходилися в експлуатації від 5 до 10 років, показали, що ємність меншу 40% від номінальної мали 75% акумуляторів (рисунок 3.1, а). Для НК 125 в цей діапазон ємності потрапляє вся вибірка (60 акумуляторів, рисунок 3.1, б). Для акумуляторів SBL 372 38% від загальної кількості мають ємність нижче 40% (рисунок 3.1, в).

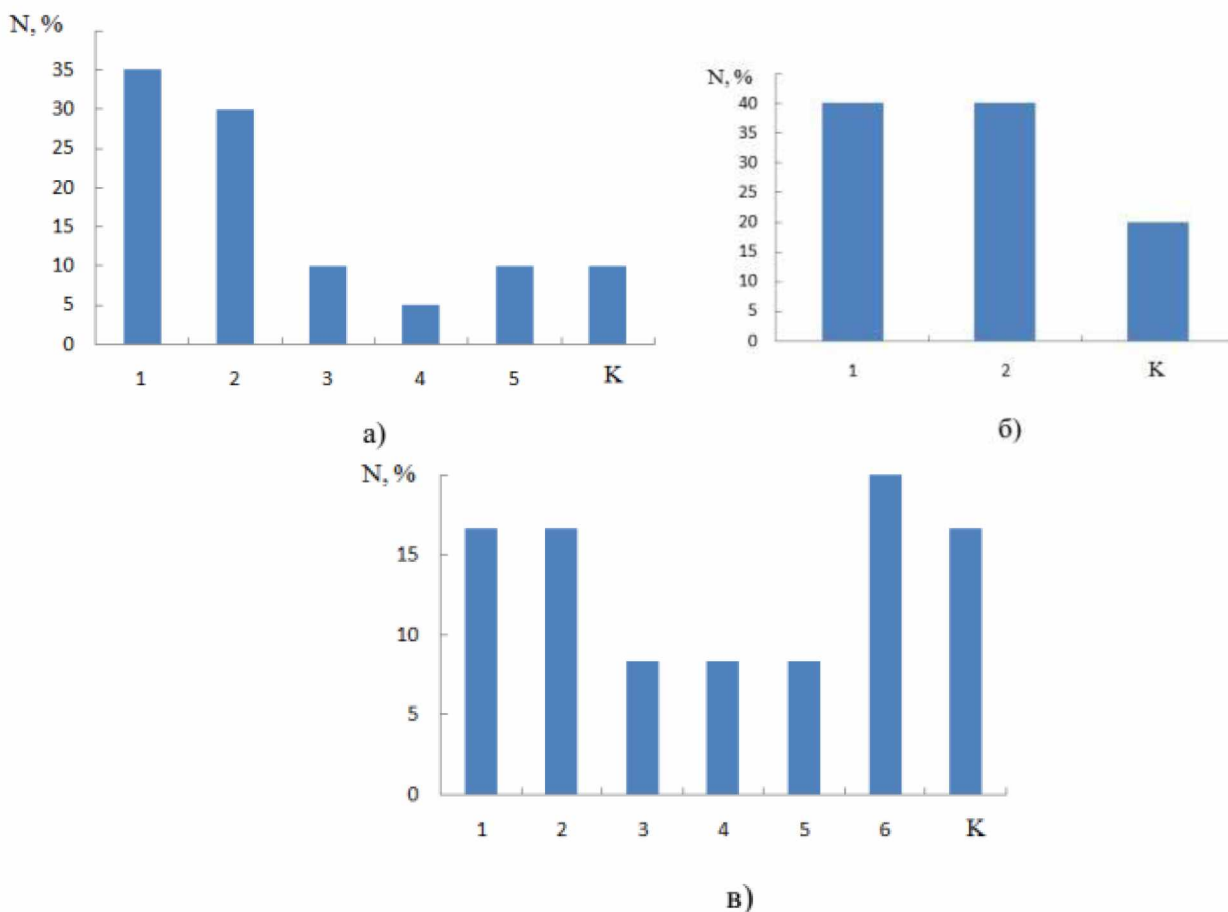
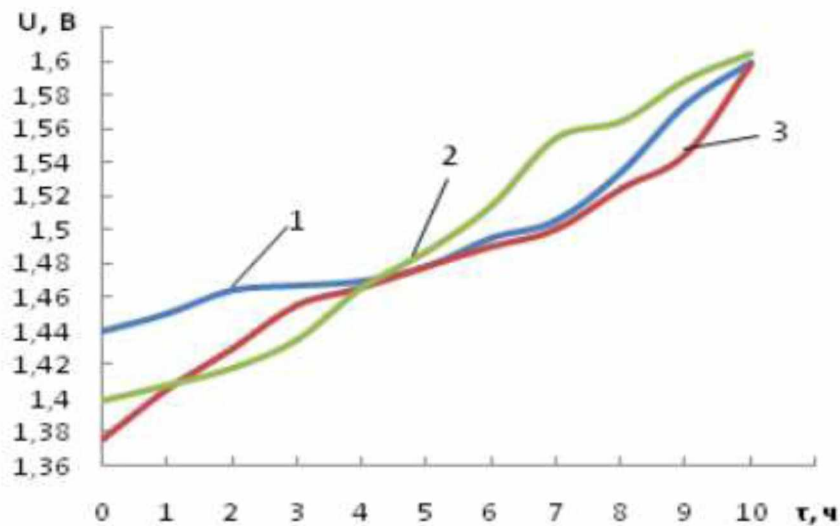
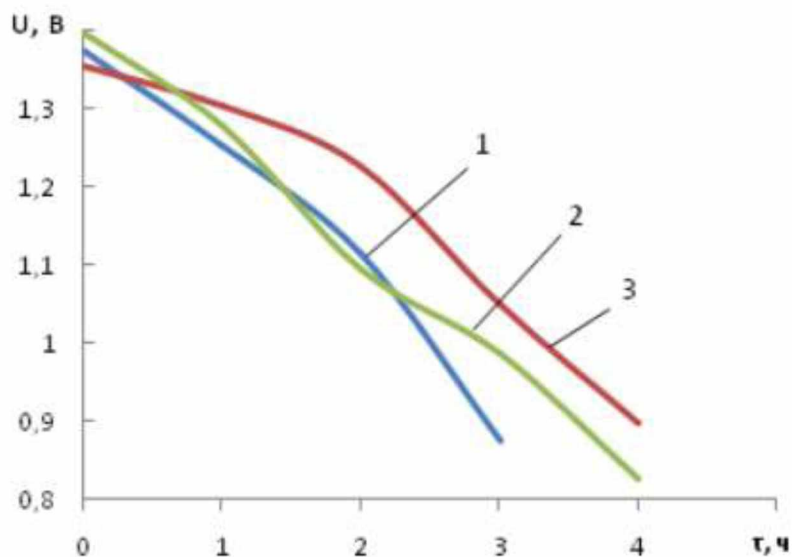


Рисунок 3.1 – Гістограма розподілу ємності по діапазонах (K) від частки акумуляторів (N)

Судячи з підвищеним напруженням, що досягається при заряді (більш, 5 В, рисунок 3.2), а також швидкому спаду напруги при розряді можна припустити, що причиною втрати ємності акумулятора є зниження електрохімічної активності матеріалу оксидно-нікелевого електрода.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Залежність напруги акумуляторів від часу при: а) заряд струмом 0,1 А; б) розряді струмом 0,1 А: 1 - НК 125; 2 - SLP 12; 3 - SBL 372

Для перевірки висловлених припущень було проведено зарядно-разрядне циклювання окремих електродів досліджених акумуляторів [24].

3.2 Результати циклювання макетів акумуляторів

Для дослідження причин зниження ємності ламелей були проведені випробування макетів акумуляторів, що включали ламелі, для яких раніше було проведено роздільне циклювання.

Результати циклювання макетів акумуляторів, до складу яких входили ламелі позитивного і негативного електродів (рисунок 3.3) показали, що ємність 10 макетів з 15 виявлялася нижче 60%, що не збігалось з результатами роздільного циклювання цих ламелей (рисунок 3.4).

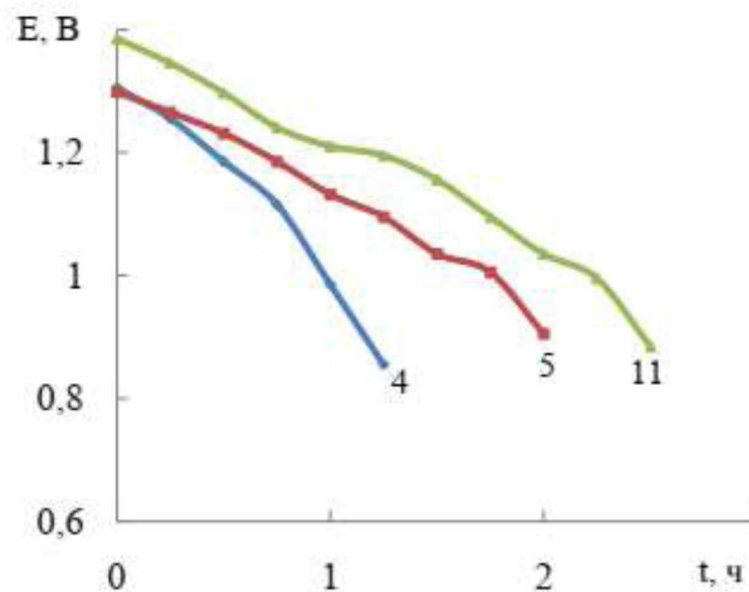


Рисунок 3.3 – Розрядні криві макетів акумуляторів, при розряді струмом 1 А, цифри на кривих – номер ламелі

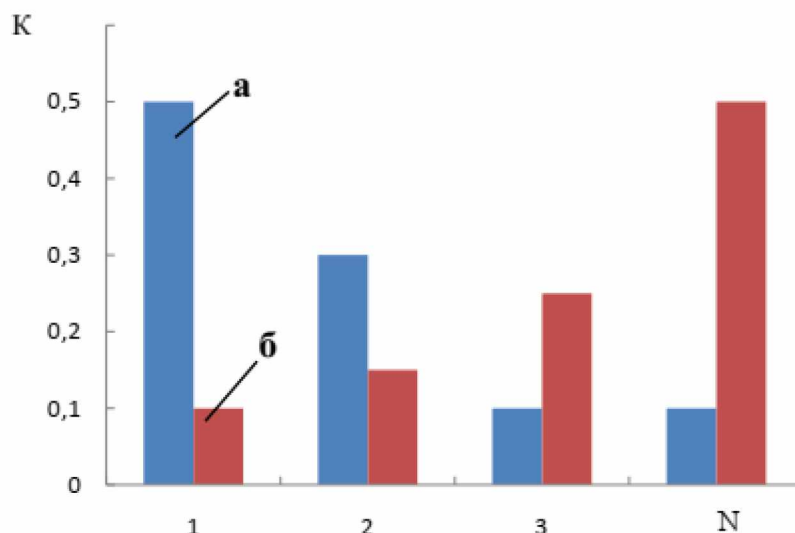


Рисунок 3.4 – Гістограма розподілу відносних кількостей ламелей (K) за діапазонами ємності ($A \cdot \text{год}$): 1) 0,9 - 1; 2) 0,8 - 0,9; 3) 0,7 - 0,8; 4) менше 0,7. а) при роздільному циклюванні; б) при циклюванні в макеті

Таким чином, можна було припустити, що причиною такого зниження ємності є взаємодія комплексних сполук кадмію, що переходять в результаті заряд-розрядних процесів в електроліт, матеріалом позитивного електрода. Сполуки кадмію, що потрапили в оксидно-нікелевий електрод, впливають на кінетику процесів його заряду і розряду. Одним з механізмів такого впливу є шунтоутворення [25]. Автори відзначають можливість створення пересичених розчинів по гідроксокомплексів кадмію, в результаті чого в процесі заряду створюються шунтуючі електроди дендритні містки.

Для ідентифікації сполук кадмію, присутніх в електроліті, були досліджені проби електроліту, відібрані з макетів акумуляторів після п'яти заряд-розрядних циклів. Як випливає з виду катодних поляризаційних кривих, отриманих на скловуглецевому електроді, в електроліті утворюються комплекси кадмію (рисунок 3.5). Граничний струм в області потенціалів від (-0,65) до (-0,9) В, відсутній в чистому електроліті (не контактували з кадмієвим електродом), відповідає процесу відновлення гідроксикадмат-іонів:

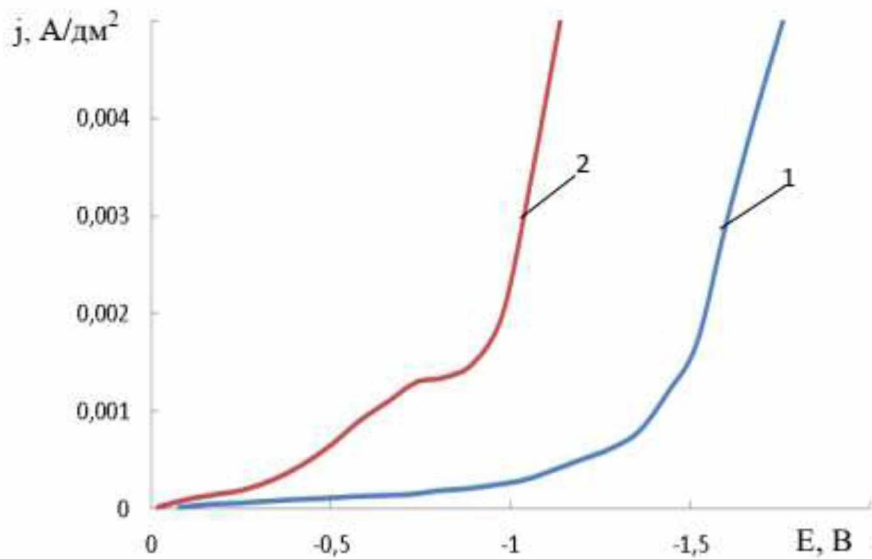
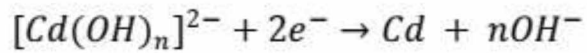


Рисунок 3.5 – Катодні поляризаційні криві, отримані на скловуглецевому електроді в чистому електроліті (крива 1) і електроліті з макета акумулятора після циклювання (крива 2)

Наявність в розчині сполук Cd (II) підтверджує також якісна реакція з сульфід-іонами. Після додавання до досліджуваного електроліту розчину сульфиду натрію спостерігалось випадання осаду сульфиду кадмію сіро-жовтого кольору.

3.3 Дослідження змін активного матеріалу оксидно-нікелевого електрода після контакту з кадмій вмісним електролітом

Зниження електрохімічної активності оксидно-нікелевого електроду (ОНЕ) під дією сполук кадмію проявляється по зміні в процесі заряд-розрядного циклювання циклічних вольтамперометричних (ЦВА) залежностей матеріалів ламелей. Так, якщо ЦВА залежності ОНЕ після 4 год. циклювання відповідають активній формі гідроксооксида $NiOOH$, то зі

збільшенням часу контакту з кадмій вмісним розчином граничні струми анодної і катодної гілки спочатку знижуються, а потім потенціали граничних струмів зміщуються до більш негативних значень при триваючому зниженні граничних струмів, відповідних відновленню оксидів Ni_3O_4 до Ni_2O_3 і до NiO (рис. 3.5).

Дані циклічної вольтамперометрії підтверджуються також результатами гальваностатичного циклювання. Після 54 годин циклювання діапазони потенціалів заряду і розряду матеріалу ламелі відповідають формуванню гідроксооксида нікелю і коефіцієнту використання теоретичної ємності 0,42 (таблиця 3.1). Зарядна крива матеріалу ОНЕ після 120 годин циклювання знаходиться в діапазоні потенціалів окислення Ni_3O_4 , а діапазон потенціалів розрядної кривої відповідає відновленню цієї фази. Коефіцієнт використання теоретичної ємності при цьому падає до 0,07 (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 - Залежність ємності матеріалу ламелей від часу заряд-разрядного циклювання

Час циклювання	Зарядна ємність Q, А·год.	Розрядна ємність Q, А·год.	Коефіцієнт використання, %
54	0,33	0,14	42
120	0,108	0,083	7,7

Таким чином, зниження електрохімічної активності ОНЕ можна пов'язати з дією на нього сполук кадмію, що накопичуються в процесі роботи в електроліті.

Як показують результати елементного аналізу в матеріалі ламелей з низьким коефіцієнтом використання, присутній кадмій (табл. 3.2). Судячи з його низьких концентрацій відносно маси досліджуваного матеріалу, в основному спостерігається зосередження кадмію на поверхні. Матеріал

ламелі зі зниженими емнісними характеристиками містить оксиди нікелю (III), які переходять в оксиди нікелю (II) в процесі розряду і тривалого зберігання. Відповідно до цього можна припустити, що зниження електрохімічної активності ОНЕ пов'язано з їх дегідратацією і поступовим переходом від гідроксооксидних фаз до оксидних. Тобто, результатом впливу комплексних сполук кадмію на матеріал ОНЕ є дегідратація останнього.

Таблиця 3.2 – Зведена таблиця елементного аналізу матеріалів

Матеріал	№ проби	Вміст елементів, %						Пропонована формула
		<i>Ni</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Cd</i>	
Матеріал ламелі з коефіцієнтом використання 0,42	1	77,5	14,1	5,2	2,1	1,1	–	NiO_1
	2	78,4	12,6	6,5	2,5	–	–	NiO
	3	60,2	32,3	6,1	0,9	–	–	$Ni(OH)_2$
	4	58,3	33,1	6,5	2,1	–	–	$Ni(OH)_2$
Матеріал ламели с коефіцієнтом використання 0,07	1	77,8	16,5	2	2,2	–	0,5	NiO
	2	70,1	26,9	1	1	–	1	Ni_2O_3
	3	72,9	23,1	1	2,5	–	0,5	Ni_3O_4

Для матеріалів ламелей з коефіцієнтом використання більш 0,4 оксиди нікелю (III) не характерні, ступінь гідратації цього матеріалу вище (присутній гідроксид нікелю).

Як показують результати мікроскопії (рисунок 3.6, 3.7) частки дегідратованого активного матеріалу сильно агломерованої в порівнянні з гідратованим ОНЕ, що може пояснити низький ступінь використання продуктів заряду, а також ефект зниження активної площі нікелевого електрода.

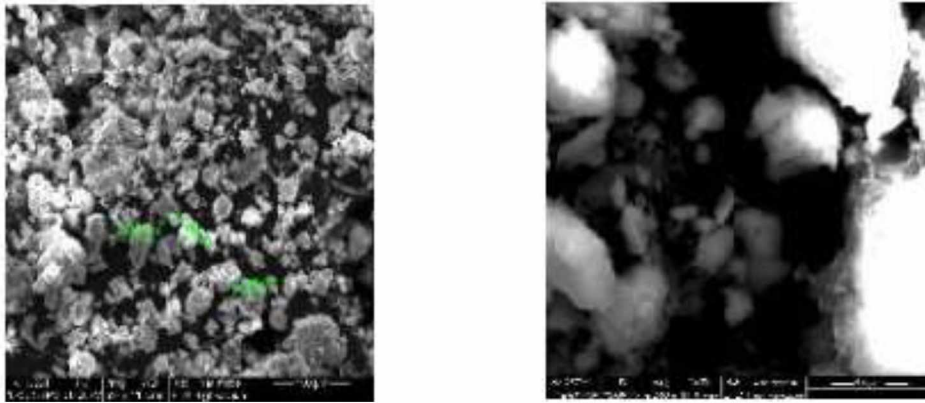


Рисунок 3.6 – Мікроскопічні зображення матеріалу оксидно-нікелевого електрода з коефіцієнтом використання 0,07 при різних збільшеннях

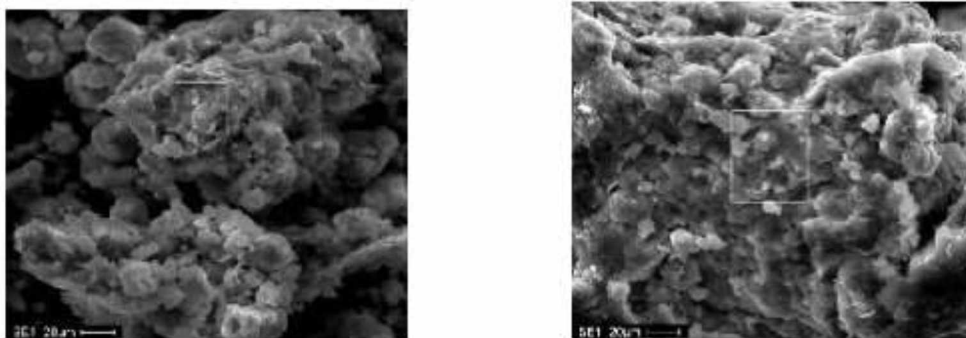


Рисунок 3.7 – Мікроскопічні зображення матеріалу оксидно-нікелевого електрода з коефіцієнтом використання 0,42 при різних збільшеннях

Для вивчення процесів взаємодії кадмію і гідроксиду кадмію з лужним електролітом, навішення активної маси з ламелі негативного електрода НКА масою 10,32 г витримували в 1 л електроліту, що містить 250 г/л КОН. Через 2, 5, 8, 16, 23, 32 і 42 діб відбирали 100 мл електроліту, розмістили в трьохелектродну комірку і отримували катодні поляризаційні криві на скловуглецевому електроді (рисунок 3.8).

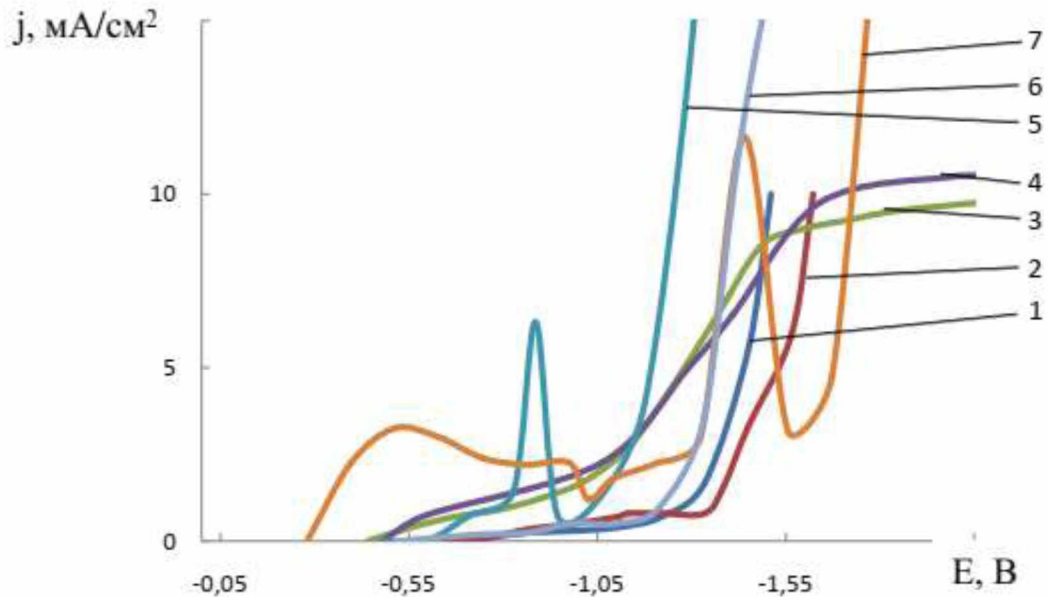


Рисунок 3.8 – Катодні поляризаційні криві на скловуглецю в розчині 4,46 моль/л КОН, отримані через тимчасові інтервали витримки матеріалу активної маси негативних пластин (діб): 1 - 0,1; 2 -3; 3 -8; 4 -16; 5 - 23; 6 - 32; 7 - 42

На катодних поляризаційних кривих спостерігаються граничні струми і максимуми струму в діапазонах потенціалів відновлення гідроксиду кадмію та тригідросокадматного комплексу.

Припускаючи, що значення граничних струмів пропорційні концентраціям гідроксиду кадмію на поверхні електрода, а також трьохкоординуваних комплексів в розчині, можна оцінити динаміку змін концентрації цих частинок (рисунок 3.9). Форма залежностей концентрації комплексів від часу є складною: концентрація трьохкоординованого комплексу має загальну тенденцію до зменшення, а поверхнева концентрація гідроксиду кадмію на поверхні електрода – до зростання.

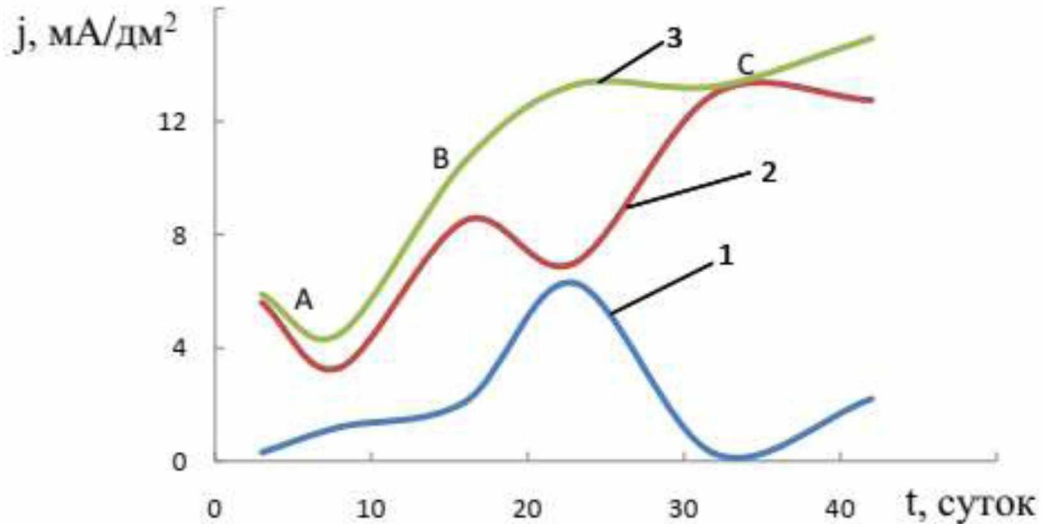


Рисунок 3.9 – Залежність зміни граничних струмів від часу витримки матеріалу активної маси кадмієвого електрода в лужному електроліті, де: крива 1 відповідає відновленню гідросокадматних комплексів; крива 2 відновленню гідроксиду кадмію; 3 - сумарна крива

Оскільки відновлення кадмію з гідроксиду може бути стадією відновлення загальної кількості гідросокомплексів кадмію, то для оцінки загальної кількості кадмію в розчині доцільно розглядати суму кривих 1 і 2. На цій залежності (крива 3 рисунок 3.9) спостерігається ділянка первісного зменшення (ділянка А), потім зростання (В) і стабілізації з невеликим зростанням (с). Така форма залежності концентрації іонів кадмію в розчині від часу може бути пов'язана з досягненням межі розчинності гідроксиду кадмію в лузі.

Накопичення кадмію в електроліті в результаті анодного розчинення відбувається з більшою швидкістю, ніж в разі хімічного розчинення гідроксиду кадмію в електроліті. Так, максимум струму відновлення гідросокадматного комплексу в 4,46 моль/л КОН після анодного розчинення металевого кадмію (крива 3 на рисунок 3.10) значно більше максимумів в розчинах, отриманих в результаті хімічного розчинення.

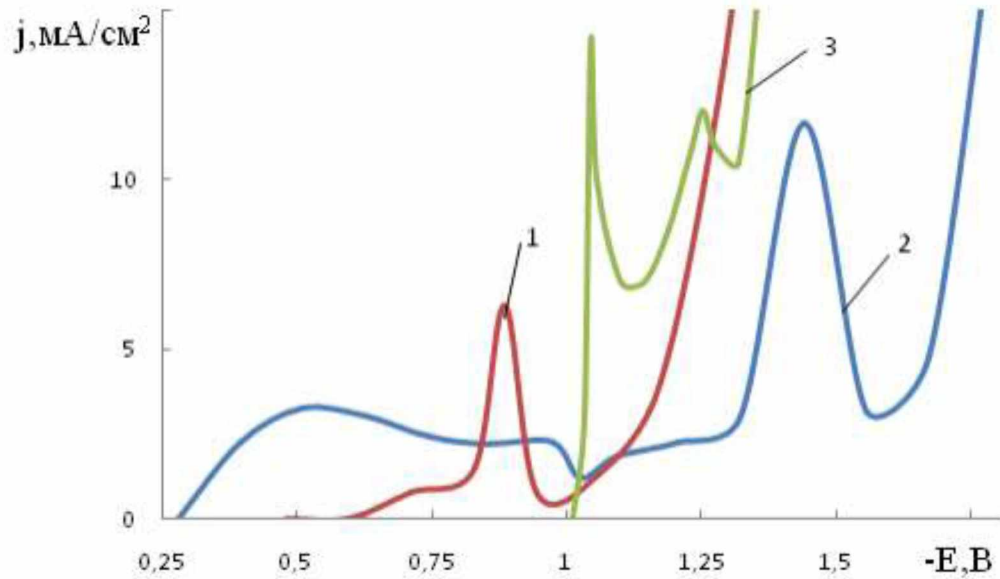


Рисунок 3.10 – Катодні поляризаційні криві, зняті на скловуглецю в розчинах, отриманих хімічним розчиненням Cd (ОН) 2 (крива 1,2) і анодним розчиненням Cd (крива 3): 1 - після 23 діб витримки в електроліті; 2 - після 42 діб витримки в електроліті; 3 - на кадмієвому електроді при анодному розчиненні Cd в 4,46 моль/л КОН

Анодне розчинення металевого кадмію може відбуватися при потенціалах близько (-0,9) - (-0,8) В, що відповідає перерозряду акумулятора. Це дозволяє припустити, що негативний вплив перерозряду на характеристики НКА може бути пов'язано з «отруєнням» ОНЕ гідроксокомплексів кадмію, що утворюються в цих умовах в значних кількостях.

Таким чином, хімічне розчинення активної маси негативних пластин НКА в досліджуваних електролітах призводить до утворення трьохкоординатних гідроксокомплексів кадмію. Це узгоджується зі зниженням ємності позитивного електрода. Отже, для усунення цього ефекту необхідно створення умов, що сприяють зниженню розчинення гідроксиду кадмію в електроліті.

Як впливає з основних закономірностей рівноваг комплексоутворення, зниження концентрації ліганда призводить до зниження розчинності осаду, з якого він утворюється. У зв'язку з цим зниження розчинності гідроксиду кадмію можна було очікувати в розчинах гідроксиду калію менших концентрацій, ніж 4,46 моль/л, використовуваних в якості електроліту акумулятора. Крім того, формувальне заряд-розрядне циклювання в розбавлених електролітах сприяє ущільненню активної маси і, отже, зниженню швидкості її розчинення.

Результати досліджень розчинів КОН різних концентрацій, які перебували в контакті з активною масою негативного електрода підтвердили висловлені припущення. При зниженні концентрації електроліту зменшується граничний струм відновлення гідроксида кадмію, для 0,1 моль/л розчину спостерігається мінімальний граничний струм, тому в якості електроліту для проведення формувальних заряд-розрядних циклювань був обраний 0,1 моль/л електроліт КОН. Подальше зниження концентрації КОН було недоцільно через зменшення електропровідності електроліту.

На розчинність гідроксиду кадмію можуть також впливати добавки в електроліт, аніони або молекули яких здатні до утворення з іонами кадмію малорозчинних сполук (або продуктів). Вибір таких добавок проводився з таких міркувань: карбамід та фенол – з'єднання зі слабокислотними властивостями, яке могло б реагувати з гідроксидом кадмію як з основою; діетилдитіокарбамат натрію (ДДТК) – органічний аніон, який утворює міцні нерозчинні сполуки з іонами кадмію.

Для зменшення розчинення кадмію і переходу його в ламель позитивного електрода в електроліт вводили ці добавки з концентрацією 1 г/л [26].

3.4 Розробка технології неруйнуючої регенерації

Для розробки технології неруйнуючої регенерації НКА були проведені випробування макетів акумуляторів з ламелями позитивного і негативного електродів.

В процесі циклювання в 0,1 моль/л КОН при струмі 0,01 В ємність більшості макетів акумуляторів зростає і коефіцієнт використання досягає 83 - 92% (рисунок 3.11), що пов'язано з видаленням гідроксиадаматних комплексів з електроліту при заряді: $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^- + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 3\text{OH}^-$ заряд, наступним вимиванням гідроксиадаматних іонів з активної маси оксидно-нікелевого електрода за рахунок зміщення рівноваги хемосорбції.

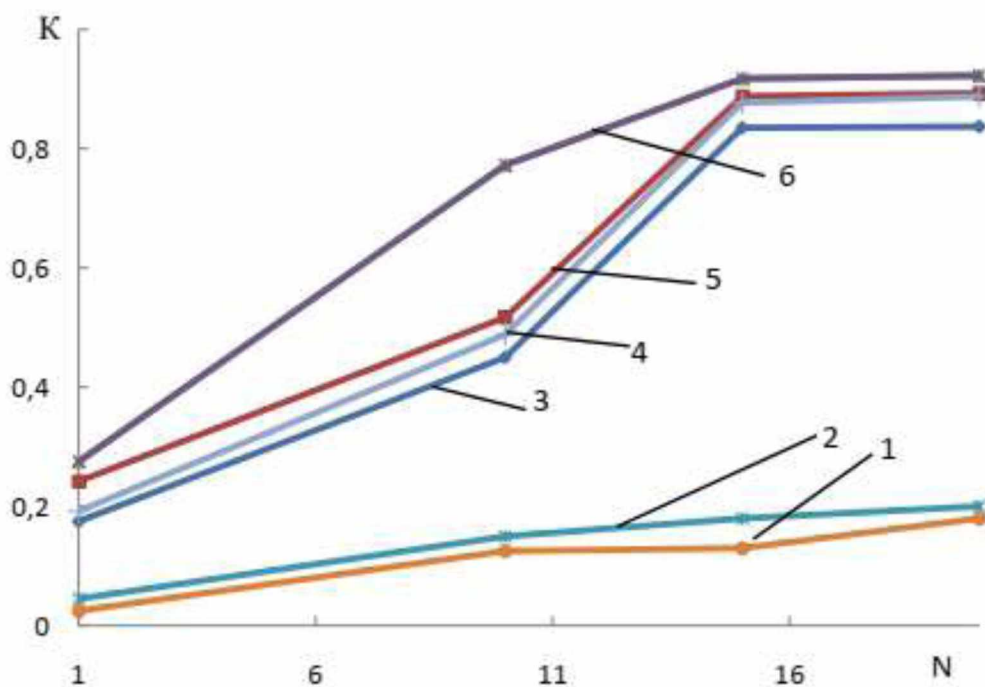


Рисунок 3.11 – Залежність коефіцієнта використання теоретичної ємності (K) від кількості циклів (N) під час формувального циклювання в 0,1 моль/л КОН: 1, 2, 3, 4, 5, 6 - номери макетів акумулятора

Як видно з даних рисунка 3.11, тренувальне циклювання доцільно проводити протягом 10 - 15 циклів. При меншій кількості циклів ємність не відновлюється до необхідних значень (коефіцієнт використання вище 0,5), а при більшій кількості циклів ємність практично не змінюється. Застосування великих, ніж 0,01 В струмів заряду і розряду знижує коефіцієнти використання, при менших значеннях струмів істотно зростає час заряду.

Після зміни розведеного електроліту на робочий, з концентрацією 250 г/л гідроксиду калію (KOH), ємність макетів на 5 циклі стає близькою до значень ємності ламелей при циклюванні з допоміжним електродом.

При збільшенні кількості циклів в електроліті концентрації 250 г/л KOH спостерігається зниження ємності в процесі циклювання (рисунок 3.12 крива 2) після 15 циклу, тоді як додавання в цей електроліт 1 г/л ДДТК швидкість зниження ємності значно зменшується (рисунок 3.12 крива 1)

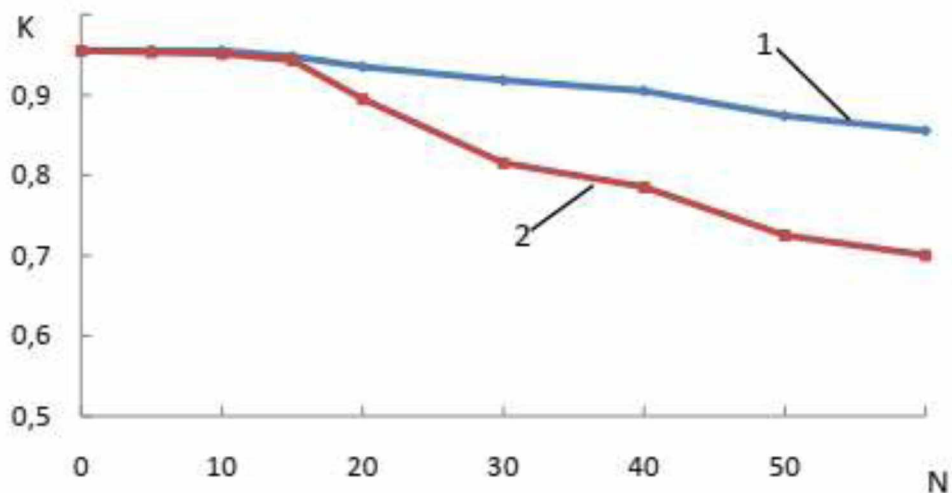


Рисунок 3.12 – Залежність коефіцієнта використання теоретичної ємності (K) від кількості заряд - розрядних циклів (N) для макета 1 в електроліті, що містить 250 г / л KOH: 1 - електроліт з добавкою ДДТК; 2 - електроліт без добавки

Як видно для деяких ламелей ОНЕ пропонованими методами відновлення ємності не відбулося. Це пов'язано з тим, що зниження ємності НКА може відбуватися не тільки через «отруєння» гідроксокомплексів кадмію оксидно-нікелевого електрода, а й незворотними процесами старіння активного матеріалу ОНЕ. У зв'язку з цим для комплексної утилізації НКА необхідна розробка прогнозування ефективності неруйнуючої регенерації, а також подальшої повної переробки активних мас електродів.

Апробація запропонованого методу відновлення проводилася для 5 акумуляторів НК - 125. Типові залежності коефіцієнта використання теоретичної ємності (K) від кількості циклів (N) наведені на рисунку 3.13. Для двох акумуляторів (1,2) відновлення по даній методиці не привело до відновлення ємності (рисунок 3.13 криві 1, 2), після проведення тренувального циклювання в 0,1 моль/л КОН струмом 0,01 В (без добавки ДДТК) вдається відновити до 50 - 60% від номінальної ємності для 6 акумуляторів (рисунок 3.13 криві 3, 4), а при введенні добавки ДДТК ємність відновлених акумуляторів досягає 75 - 85% від номінальної (рисунок 3.13 криві 5, 6).

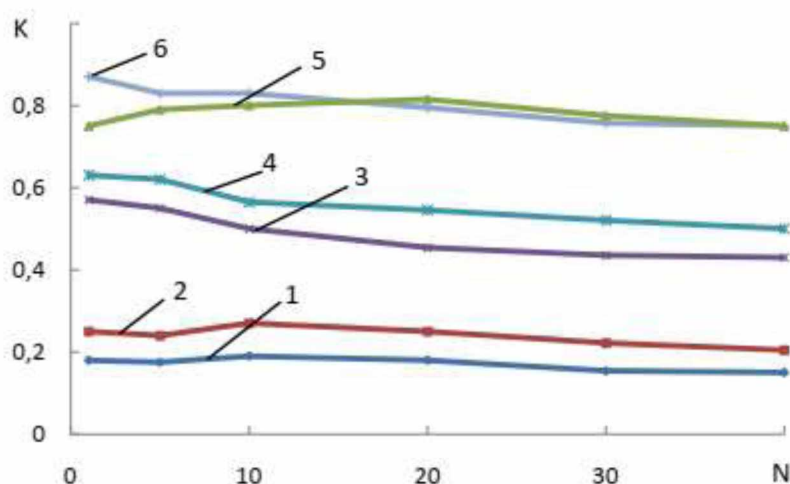


Рисунок 3.13 – Залежність коефіцієнта використання теоретичної ємності акумуляторів (K) від кількості циклів (N) в робочому електроліті, що містить 250 г/л КОН, де: 1, 2, 5, 6 - акумулятори з електролітом, що містить

добавку ДДТК; 3, 4 - акумулятори з електролітом, що не містить добавку ДДТК

Таким чином, стадіями неруйнуючої регенерації НКА є:

- заміна робочого електроліту на електроліт, що містить 0,1 моль/л КОН і 1 г/л ДДТК;

- проведення 10 - 15 заряд - розрядних циклів струмом 0,01 с;

- заміна розведеного електроліту на електроліт, що містить 250 г/л КОН і 1 г/л ДДТК.

- запропонована технологія неруйнуючої регенерації дозволила відновити прийнятну ємність 90% досліджених акумуляторів.

Висновки

1. Гідроксокомплекси кадмію з'являються в електроліті внаслідок хімічного розчинення оксидів і гідроксидів кадмію в електроліті, а також в результаті анодного розчинення металевого кадмію, яке може виникнути при глибокому розряді акумулятора.

2. Швидкість переходу в розчин гідроксокадматних комплексів кадмію знижується в присутності в електроліті діетилдитіокарбамату натрію.

3. Критерієм можливості неруйнуючої регенерації може служити значення внутрішнього опору акумулятора, яке повинно складати не більше 0,05 Ом.

4. Неруйнівна регенерація включає: заміну робочого електроліту на електроліт, що містить 0,1 моль/л КОН і 1 г/л ДДТК; проведення 10 - 15 заряд - розрядних циклів струмом 0,01 В; заміну електроліту на електроліт, що містить 250 г/л КОН і 1 г/л ДДТК. Запропонована технологія дозволяє відібрати придатні для відновлення акумулятори та відновити їх ємність до 75 - 85%.

РОЗДІЛ 4

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ РОЗРОБОК

4.1. Екологічна експертиза

Екологічна експертиза в Україні – вид науково-практичної діяльності спеціально уповноважених державних органів, еколого-експертних формувань та об'єднань громадян, що ґрунтується на міжгалузевому екологічному дослідженні, аналізі та оцінці передпроектних, проектних та інших матеріалів чи об'єктів, реалізація і дія яких може негативно впливати або впливає на стан навколишнього природного середовища та здоров'я людей, і спрямована на підготовку висновків про відповідність запланованої чи здійснюваної діяльності нормам і вимогам законодавства про охорону навколишнього природного середовища, раціональне використання й відтворення природних ресурсів, забезпечення екологічної безпеки.

Метою екологічної експертизи є запобігання негативному впливу антропогенної діяльності на стан навколишнього природного середовища та здоров'я людей, а також оцінка ступеня екологічної безпеки господарської діяльності та екологічної ситуації на окремих територіях і об'єктах.

Об'єкти, суб'єкти, види екологічної експертизи висвітленні у законі України «Про екологічну експертизу» (9.02.1995р.).

Екологічна експертиза може бути державна, громадська та інша.

Державна екологічна експертиза проводиться експертними підрозділами чи спеціально створюваними комісіями спеціально уповноваженого центрального органу виконавчої влади з питань екології та природних ресурсів та його органів на місцях на основі принципів законності, наукової обґрунтованості, комплексності, незалежності, гласності та довгострокового прогнозування.

Для участі в проведенні державної екологічної експертизи можуть залучатися відповідні органи державного управління України, представники науково-дослідних, проектно-конструкторських, інших установ та організацій, вищих навчальних закладів, громадськості, експерти міжнародних організацій.

Висновок державної екологічної експертизи після затвердження спеціально уповноваженим центральним органом виконавчої влади з питань екології та природних ресурсів є обов'язковим для виконання.

Позитивний висновок державної екологічної експертизи є підставою для відкриття фінансування всіх програм і проектів.

Реалізація програм, проектів і рішень без позитивного висновку державної екологічної експертизи забороняється.

Громадська екологічна експертиза здійснюється незалежними групами спеціалістів з ініціативи громадських об'єднань, а також місцевих органів влади за рахунок їх власних коштів або на громадських засадах.

Громадська екологічна експертиза проводиться незалежно від державної екологічної експертизи.

Висновки громадської екологічної експертизи можуть враховуватися органами, які здійснюють державну екологічну експертизу, а також органами, що заінтересовані у реалізації проектних рішень або експлуатують відповідний об'єкт. Інші екологічні експертизи можуть здійснюватися за ініціативою заінтересованих юридичних і фізичних осіб на договірній основі із спеціалізованими еколого-експертними органами і формуваннями.

Завданням екологічної експертизи є:

а) визначення екологічної безпеки господарювання та іншої діяльності, яка може нині або в майбутньому прямо або посередньо негативно вплинути на стан навколишнього середовища;

б) встановлення відповідності передпроектних, передпланових, проектних та інших рішень вимогам законодавства про охорону навколишнього середовища;

в) оцінка повноти й обґрунтованості передбачуваних заходів щодо охорони навколишнього природного середовища та здоров'я населення, яка здійснюється Міністерством охорони навколишнього природного середовища разом із Міністерством охорони здоров'я України.

4.2. Охорона праці

Охорона праці в нашій країні охоплює заходи по подальшому полегшенні умов праці на основі механізації важких і шкідливих виробничих процесів, широкому впровадженню сучасних засобів охорони праці, усуненню причин, що породжують травматизм і професійні захворювання робітників. Вона тісно пов'язана з умовами праці.

Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в умовах сільського виробництва – важливе завдання, вирішення якого забезпечить нормальні умови праці працівниками сільського господарства. Це заходи по подальшому поліпшенню і оздоровленню умов праці, широкому впровадженню сучасних засобів безпеки, усуненню причин, що породжують травматизм, створенню на виробництві необхідних гігієнічних і санітарно-побутових умов.

Кожна людина і, безперечно, людина з вищою освітою повинна усвідомлювати важливість питань уникнення ризиків у житті та праці.

Україна в освітньому плані приєдналася до Європейської програми навчання з ризиків FORM-OSE. Безпека життя та праці сьогодні формується як меганаука, без якої людство приречене на значні втрати.

Умови праці – це складне об'єктивне суспільне явище, що формується в процесі трудової діяльності під впливом взаємопов'язаних факторів

соціально-економічного характеру, які впливають на здоров'я, працездатність людини, на її відношення до праці та ступінь задоволення від неї, на ефективність праці та інші економічні результати виробництва. Вони характеризуються оціночними показниками мікроклімату, наявністю в робочій зоні шкідливих та небезпечних виробничих факторів, психофізичним та естетичними елементами діяльності працівників господарства.

Охорона життя та здоров'я громадян у процесі їх трудової діяльності, створення безпечних та нешкідливих умов праці є одним з найважливіших державних завдань. Успішне вирішення цього завдання значною мірою залежить від належної підготовки фахівців усіх освітньо-кваліфікаційних рівнів з питань охорони праці.

З часу виникнення людської цивілізації кожна людина дбала про власну безпеку та безпеку своїх близьких так само, як і людству доводилось дбати про безпеку свого існування. Людська цивілізація досягає все більшої могутності, а проблема безпеки її існування стає все більш гострою. Актуальність проблеми охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях в світі значно зросла на початку третього тисячоліття. Сьогодні ця проблема стала пріоритетною для світової цивілізації.

Основними технічними засобами охорони праці є захисні пристрої.

Для запобігання захоплення, удару робочими механізмами всі види передач різних верстатів і установок, які використовуються при відновленні гільз і нанесенні покриттів повинні мати огорожувальні пристрої - кожухи, щити, екрани, козирки, планки, бар'єри (суцільні та сітчасті).

Крім того застосовують: блокувальні пристрої (механічні, електронні, електричні, пневматичні, гідравлічні), пристрої, до яких відносяться системи захисту від ураження електричним струмом, пристрої сигналізації.

Для безпеки експлуатації при нормальному режимі роботи електроустановок необхідно забезпечити захисне заземлення.

При виявленні нагріву тертьових деталей, появі гару або диму верстат потрібно негайно зупинити і приступити до гасіння пожежі наявними засобами, викликати пожежну команду. Двигун, що загорівся, або електропроводку необхідно гасити сухим піском або вогнегасником (вуглекислотним або порошковим). При значному поширенні пожежі, коли його не можна ліквідувати наявними на ділянці засобами, робітники будуть евакуюватися через заздалегідь передбачену необхідну кількість дверей.

(ПАВ (поверхнево-активні речовини), порошкоподібні мінеральні і органічні солі антифрикційних металів, водорозчинні ЗОР (змащуючо-охолоджуючі рідини), гліцерин, органічні кислоти та ін.).

Робота з такими речовинами (поверхнево-активні речовини, порошкоподібні мінеральні і органічні солі антифрикційних металів, водорозчинні змащуючо-охолоджуючі рідини, гліцерин, органічні кислоти та ін.) створює небезпеку отруєнь, опіків та професійних захворювань. Вдихання шкідливих речовин призводить до ураження верхніх дихальних шляхів і загальнотоксичного впливу. Попадання кислот і лугів на шкіру може викликати подразнення або опік. Тому необхідно працювати в спеціальній захисній формі.

Поряд з хімічними небезпечними і шкідливими факторами технологічний процес характеризується і фізичними факторами: шумом, вібрацією, запиленістю та ін.

Щоб захистити працюючих від запиленості, шуму і вібрації потрібно встановити в приміщенні вентиляцію, кондиționери, звукоізолюючі кожухи, екрани, стіни, перетинки, які виготовляють із щільного матеріалу.

Також для працівників повинні проводитись всі потрібні інструктажі і навчання з охорони праці, повинен бути журнал з проведення інструктажів, з відповідними замітками.

Всяке порушення аналітичної цілості організму або його функцій внаслідок дії на людину, дії будь-якого небезпечного фактора визначається як травма.

Аналіз небезпечних умов, які існують чи виникають безпосередньо на виробництві показав, що їх можна поділити на групи, які:

- характеризують стан або рівень безпеки виробничого обладнання або певного робочого місця, конструктивні недоліки конкретного вузла чи машини;

- спонукають працюючого допускати помилки у процесі роботи, низька кваліфікація працюючого та рівень знань з охорони праці;

- створюють можливість проникнення працюючого у небезпечну зону в наслідок відсутності відповідного контролю за дотриманням правил з охорони праці, та інші.

У розділі охорони праці представлений аналіз загальних питань охорони праці, розглянуто основні шкідливі фактори, що виникають в під час технологічного процесу та їх вплив на організм людини, запропоновано заходи для забезпечення нормальних умов праці:

- 1) для забезпечення безпеки обладнання запропоновані захисні і огорожувальні пристрої;
- 2) для виключення ураження електричним струмом необхідно застосування заземлюючих пристроїв;
- 3) для захисту від небезпечних хімічних речовин – використання спеціального захисного одягу;
- 4) для зменшення запиленості – використання вентиляції, для зменшення шуму і вібрацій – звукоізолюючі засоби.

4.3. Техніко-економічне обґрунтування розробки

Для зниження матеріальних і енергетичних витрат на проведення неруйнуючої регенерації необхідна розробка експрес-діагностики можливості відновлення НКА пропонованими методами.

Для прогнозування можливості неруйнуючої регенерації НКА використовували вольтамперні характеристики, одержувані при подачі на акумулятор поступово зростаючої напруги і фіксації струму відгуку через 30 секунд після початку включення поточної ступені напруги (рисунок 4.1). Цей метод є ефективним для діагностики ємності, в зв'язку з чим був застосований для розпізнавання можливості регенерації акумуляторів [12].

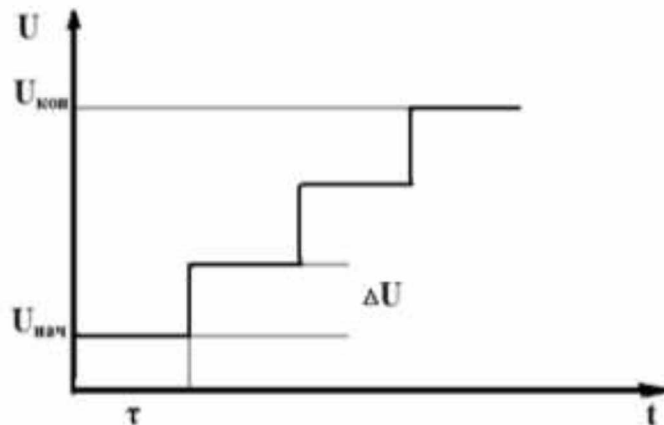


Рисунок 3.27 – Режим східчасто зростаючої напруги, де: $U_{поч}$ – напруга розімкнутого ланцюга; $U_{кін}$ – кінцева напруга, яке може досягти акумулятор вчасно включень; ΔU – напруга ступені, що дорівнює 0,1 В; τ – час імпульсу, що складає 30 с

Критерієм можливості неруйнуючої регенерації може служити значення внутрішнього опору акумулятора. У разі, коли воно більше 0,05 Ом неруйнівного регенерація недоцільна.

Таким чином, запропонований метод дозволяє прогнозувати можливість неруйнуючої регенерації акумуляторів за значенням внутрішнього опору акумулятора, яка повинна складати не більше 0,05 Ом.

Експрес-діагностика можливостей неруйнуючої регенерації повинна, таким чином, входити в загальну технологію.

Висновки

Проведена екологічна експертиза свідчить, що проведено вибір і встановлення закономірностей взаємопов'язаних екологічно чистих процесів регенерації і утилізації акумуляторів, які є безпечними для навколишнього середовища та людей.

Виконано аналіз умов виникнення і розвитку травм і аварій, для їх усунення запропоновані наступні заходи: встановлення захисних щитків, блокуючих приладів при роботі з нікель-кадмієвими акумуляторними батареями верстатами, використання спецодягу для приготування технологічних розчинів, проведення регулярних інструктажів з техніки безпеки.

Економічний ефект від впровадження даної технології у виробництво складе 404 715 грн. на програму ремонту 500 агрегатів в рік.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що зниження ємності ламельних нікель-кадмієвих акумуляторів (НКА) пов'язано з адсорбцією на поверхні оксидно-нікелевого електрода (ОНЕ) гідроксокомплексів кадмію, швидкість утворення яких знижується при додаванні в розчин діетилдітіокарбомата натрію. Це дозволяє запропонувати нову електрохімічну технологію неруйнуючої регенерації відходів експлуатації НКА.

2. Гідроксокомплекси кадмію з'являються в електроліті внаслідок хімічного розчинення оксидів і гідроксидів кадмію в електроліті, а також в результаті анодного розчинення металевого кадмію, яке може виникнути при глибокому розряді акумулятора.

3. Швидкість переходу в розчин гідроксокадматних комплексів кадмію знижується в присутності в електроліті діетилдітіокарбамату натрію.

4. Критерієм можливості неруйнуючої регенерації може служити значення внутрішнього опору акумулятора, яка повинна складати не більше 0,05 Ом.

5. Неруйнівна регенерація включає: заміну робочого електроліту на електроліт, що містить 0,1 моль/л КОН і 1 г/л ДДТК; проведення 10 - 15 заряд - розрядних циклів струмом 0,01 В; заміну електроліту на електроліт, що містить 250 г/л КОН і 1 г/л ДДТК. Запропонована технологія дозволяє відібрати придатні для відновлення акумулятори та відновити їх ємність до 75 - 85%.