

УДК 614.8

Башева Т. С., к.т.н., доцент (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОЦЕССА РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ АККУМУЛЯТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВОЗДУХ РАБОЧЕГО ПОМЕЩЕНИЯ

Проведена оценка уровня безопасности технологического процесса рециклинга сернокислых отходов аккумуляторных батарей для персонала цеха и разработаны мероприятий повышающих уровень их безопасности.

Ключевые слова: охрана труда, воздух рабочей зоны, электрохимическое производство, химические факторы, туман серной кислоты, защитные мероприятия.

Введение. На современном этапе развития производственных мощностей и современном уровне загрязнения окружающей среды все чаще перед учеными и руководителями производств возникает вопрос о необходимости перехода от принятой производственной схемы «производство продукта – утилизация отходов производства и отходов продукта» к схеме «производство продукта – повторное использование отходов (рециклинг) – производство продукта». Производственные схемы, включающие рециклинг отходов соответствуют концепции устойчивого экономико-социального развития признанной на Всемирной Конференции ООН по окружающей среде. В связи с этим в последние годы наблюдается увеличение количества разрабатываемых и внедряемых в производство технологий рециклинга отходов. Одним из главных условий, предъявляемых к технологиям рециклинга, является их экологическая безопасность. Однако технологии направленные на охрану окружающей среды не должны представлять опасность для работников, которые обеспечивают работу данных технологий, так как согласно Конституции Украины наивысшей социальной ценностью является человек, его жизнь, здоровье и безопасность [1].

Анализ исследований и публикаций. На базе Донбасской национальной академии строительства и архитектуры в результате проведенных теоретических и практических исследований разработана технологическая схема рециклинга отходов аккумуляторного электролита

[2]. Электролит отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов представляет собой 18-34% раствор серной кислоты, содержащий примеси тяжелых металлов. Технологическая схема рециклинга отработанного аккумуляторного электролита, состоит из следующих этапов: удаление взвешенного свинца (отстаивание, центрифугирование) → электрохимическая регенерация сернокислотного раствора → утилизация остаточных отходов. Из отслуживших свой ресурс свинцовых аккумуляторов сливают электролит в отстойник, в котором он находится не менее 24 часов. Осевший аккумуляторный шлам собирается, удаляется из отстойника и подается в технологический процесс переработки свинцового шлама. Осветлённый электролит, содержащий 0,001% масс. соединений свинца, подается на электрохимическую обработку суть которой заключается в следующем: в двухкамерный электродиализатор, состоящий из анодной и катодной области, разделенный от взвешенного свинца раствором отработанного аккумуляторного электролита. Первая стадия очистки – удаление из сернокислотного раствора ионов меди – реализуется при катодной плотности тока 300 А/м^2 в течении истечения 1,7 часа. Вторая стадия очистки реализуется в течении 15 часов при плотности тока 800 А/м^2 . После завершения цикла электрохимической обработки раствор подается в ёмкость, контролируются параметры электролита согласно ГОСТ667-73 "Кислота серная аккумуляторная" и, при необходимости, проводится его корректировка [2].

В процессе электрохимической утилизации сернокислых отходов отработанных свинцовых аккумуляторов в воздушную среду выделяются газы и туман серной кислоты. Газы, образующиеся в процессе работы установки, в основном состоят из водорода и кислорода в соотношении по объему 2:1 [2]. По степени воздействия на организм человека серная кислота согласно Санитарным нормам проектирования промышленных предприятий относится ко 2 классу опасности. Предельно допустимая концентрация (ПДК) серной кислоты в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий соответственно равна 1 мг/м^3 [3]. Водород (H_2) – физиологически инертный нетоксичный газ, который может лишь при очень высоких концентрациях вызывать ухудшение самочувствия. Действие его на органы дыхания подобно действию азота. Он вреден только потому, что снижает содержание кислорода в воздухе. Однако водород представляет опасность в помещениях ввиду того, что он в смеси с воздухом может образовать взрывоопасную смесь [4].

В литературе иногда встречаются указания на наличие сернистого

ангидрида в воздухе аккумуляторных помещений [5]. Образование диоксида серы SO_2 возможно согласно реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ в водных растворах серной кислоты.

Цель работы: Оценка уровня безопасности технологического процесса рециклинга отходов аккумуляторного электролита для персонала цеха и разработка мероприятий повышающих уровень их безопасности.

Изложение материала и результаты. Газы, образующиеся в электролизной ячейке, всплывают в электролите в виде пузырьков и лопаются на поверхности. При разрыве пузырей газа образуются мельчайшие капельки электролита, которые выбрасываются в воздух. Таким образом, образуется туман серной кислоты в аккумуляторном помещении. Наличие серной кислоты в воздухе помещений иногда в литературе объясняют испарением серной кислоты [6]. В действительности серная кислота практически не испаряется, так как незначительная упругость паров серной кислоты делает невозможным испарение ее с поверхности электролита в емкости или капельке [7]. При нагревании и кипении водных растворов серной кислоты в фазу пара переходит из электролита практически только вода. Это свойство водных растворов серной кислоты используется для концентрирования серной кислоты до 98,3% путем нагревания и выпаривания. Серная кислота присутствует в воздухе не в виде пара, а в виде тумана, то есть в капельно-жидком состоянии.

Несмотря на то, что образование диоксида серы SO_2 при температуре до 45°C протекает крайне медленно [7], были определены концентрации газа в рабочей зоне и на высоте 2 метра от пола, так как SO_2 ядовит и обладает однонаправленным действием вместе с серной кислотой. Определение сернистого ангидрида в воздухе производилось следующим образом: серная кислота задерживалась перхлорвиниловым фильтром, укрепленным в патроне (аллонже). К аллонжу присоединялись два последовательно соединенных поглотительных прибора (с пористой стеклянной пластиной), содержащих по 5 мл раствора хлорита калия KClO_3 . Поскольку сернистый ангидрид может содержаться в наружном воздухе, одновременно отбирались пробы на содержание SO_2 в приточном воздухе.

В процессе работы установки по электрохимической очистке сернистый ангидрид в воздухе обнаруживается в незначительном количестве или не поддается определению вследствие незначительно содержания. Содержание серной кислоты в воздухе значительно превышает содержание серного ангидрида: в опытах отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{SO}_2$ нахо-

дилось в пределах (200-280):1. Полученные результаты подтверждают данные о том, что образование диоксида серы SO_2 возможно при температуре выше 45°C . В процессе рециклинга отработанного аккумуляторного электролита температура раствора колеблется в пределах $+23^\circ$ – $+42^\circ\text{C}$ в зависимости от плотности тока и не превышает 45°C (рис. 1).

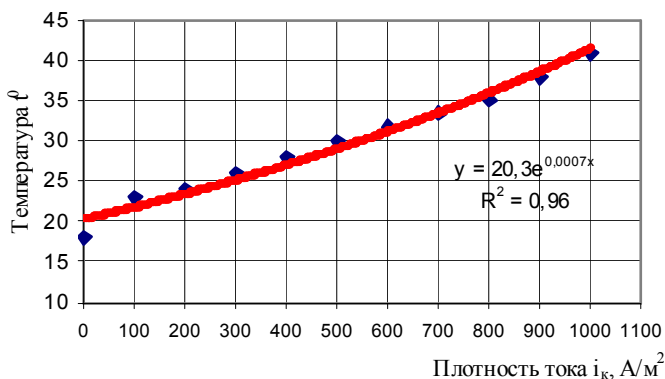


Рис. 1. Зависимость температуры регенерируемого раствора от катодной плотности тока

На основании опыта нормирования водорода ввиду возможности расслоения его в воздухе помещения, а также с учетом того, что расход вентиляционного воздуха для разбавления серной кислоты в воздухе до предельно допустимой концентрации выше, чем для разбавления водорода, следует принять расчетную концентрацию водорода при определении расхода воздуха, необходимого для вентиляции аккумуляторного помещения, равной 0,8% что составляет 20% нижнего предела взрывоопасности водородно-воздушной смеси. Объем выделяющегося водорода (V_{H_2}), и расход вентиляционного воздуха (L') из условия разбавления до допустимой концентрации 0,8% зависят от плотности тока (таблица).

Таким образом, основным вредным химическим веществом, подлежащим определению в воздухе помещения во время электрохимической рециклинга электролита кислотных аккумуляторов, является серная кислота.

На количество образующегося тумана серной кислоты при работе установки влияет катодная плотность тока. Процесс рециклинга

Таблиця

Зависимость объема выделяющегося водорода от плотности тока

Плотность тока, $i_k, \text{A}/\text{m}^2$	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Объем выделяющегося водорода, $\cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$	0,059	0,124	0,176	0,236	0,293	0,360	0,489	0,645	0,758	0,880
Расход вентиляционного воздуха необходимого для разбавления, $\text{м}^3/\text{ч}$	0,007	0,016	0,022	0,030	0,037	0,045	0,061	0,081	0,095	0,110

отработанной аккумуляторной кислоты проводили при катодной плотности тока 100–1000 A/m^2 . Концентрацию паров серной кислоты в воздухе определяли фотометрическим методом с использованием двух поглотителей.

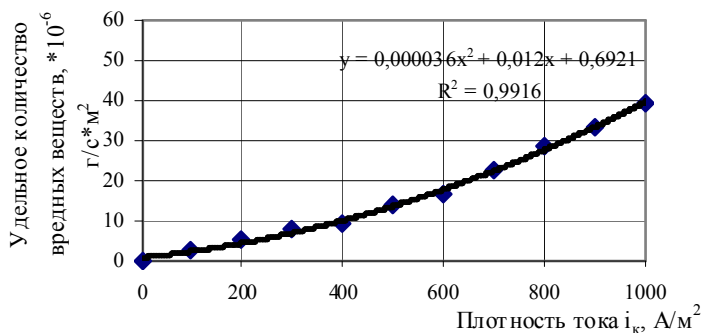


Рис. 2. Зависимость удельного количества серной кислоты, выделяющейся с единицы поверхности электролизатора от катодной плотности тока

Согласно полученным данным (рис. 2), можно сказать, что с увеличением плотности тока от 100 до 300 A/m^2 удельное количество паров серной кислоты, выделяющихся с единицы поверхности испарения, увеличивается в 5 раз, при увеличении до 800 A/m^2 и 1000 A/m^2 – в 11 и 15 раз соответственно. Опираясь на полученные значения удельного количества серной кислоты, а также учитывая параметры установки, была определена концентрации тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны в условиях самой напряженной смены, то есть для смены

во время которой осуществляется вторая ступень концентрирования при плотности тока 800 A/m^2 в течении всей 8-часовой смены. Расчет показал, что атмосфера цеха соответствует нормативным требованиям, так как концентрация H_2SO_4 не превышает ПДК_{р.з.} при условии, что объем рабочего помещения более 34 м^3 .

Для уменьшения концентрации тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны при эксплуатации установки рециклинга отработанной аккумуляторной кислоты следует предусматривать мероприятия, при которых может быть обеспечено снижение выделений вредных веществ в воздух помещений и атмосферный воздух. К таким мероприятиям относятся: применение конструктивных мероприятий (покрытие поверхности установки стеклами, использование вытяжных зонтов, укрытий, вытяжных шкафов, стеллажей с щелевыми отсосами), покрытие поверхности электролита маслом, выбор режима рециклинга с минимальным выделением вредностей. Благодаря комплексному применению мероприятий можно снизить выделения водорода, серной кислоты в воздух помещений до таких значений, при которых можно пользоваться естественной вентиляцией.

Самым простым способом сокращения выноса капелек электролита с газом является покрытие поверхности электродиализных ячеек стеклянными пластинами [8]. Вместо стекла возможно применять пластины из кислотоупорного пластика. Капли электролита, вылетая в воздух при разрыве пузырей газа, ударяются о стекло и происходит частичная сепарация их из газового потока. При этом крупные капли электролита, образующиеся на нижней стороне стекла, отрываются и падают в сосуд. Покровные стекла нарезаются из оконного стекла толщиной около 2 мм. Размер покровных стекол выбирается таким образом, чтобы между краями стекла и внутренними размерами сосуда был зазор в 5-7 мм. В противном случае электролит, собирающийся на стекло будет стекать на стеллажи [3]. Нижнюю поверхность стекол полезно покрыть тонким слоем вазелина для повышения эффективности прилипания капелек кислоты к стеклу. Исследованиями установлено, что при правильно установленных стеклах содержание серной кислоты в воздухе рабочей зоны уменьшается в 3,5-4 раза, что улучшает условия труда в помещении. Кроме того, при этом достигается экономия кислоты, защита электролита от загрязнения пылью, уменьшается разрушающее действие туманообразной серной кислоты на конструкции, оборудование в помещении и воздухопроводы.

Для устранения негативного влияния туманообразной серной кислоты на обслуживающий персонал достаточно эффективно использование местной вентиляции путем засасывания газов в месте их выде-

ления при помощи бортовых отсосов. Бортовые отсосы не загромождают пространство. В этом их преимущество перед вытяжными зонтами [3, 5]. На основании оценки количества выделяющихся газообразных веществ в процессе рециклинга отработанного аккумуляторного электролита определено, что для устранения негативного воздействия серной кислоты на воздушную среду рабочей зоны достаточно установки однобортового отсоса. Для защиты трубопроводов и аппаратов от разрушающего воздействия кислот их изготавливают кислотостойкими. В частности, для изготовления воздухопроводов может быть рекомендован винипласт, так как температура отсасываемого воздуха не превышает 50°C. При более высокой температуре газовые коммуникации изготавливают из нержавеющей стали, а при применении углеродистой стали их внутреннюю поверхность гуммируют или покрывают специальными кислотостойкими материалами или лаками.

Вывод: Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать заключение, что в процессе рециклинга сернокислых отходов аккумуляторных батарей в воздух рабочей зоны поступают водород и кислород, а также туман серной кислоты. Объем выделяющегося водорода не достигает взрывоопасного уровня, так как находится в пределах $(0,059 - 0,88) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ в зависимости от параметров работы установки. Концентрация в рабочей зоне тумана серной кислоты зависит от плотности тока, при которой работает электрохимическая установка. Поэтому не целесообразно повышать плотность тока более 800 А/м². Расчет показал, что атмосфера цеха соответствует нормативным требованиям при условии, что объем рабочего помещения более 34 м³. Для снижения концентрации вредных веществ в воздухе цеха эффективно применение конструктивных мероприятий и средств принудительной вентиляции.

1. Конституція України, прийнята на п'ятій сесії Верховної Ради України 28 червня 1996 року // Відомості Верховної Ради України. – 1996. – № 30. – Ст. 141. 2. Патент № UA 8093. МКИ H01M10/06, C01B17/90. Спосіб утилізації електроліту відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів / Н. М. Червонцева, Т. С. Башева, О. І. Сердюк, О. Г. Яценко. – № u200500397 ; заявл. 17.01.2005 ; опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7. – 10 с. 3. Тищенко Н. Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе : [справочное издание] / Н. Ф. Тищенко. – М. : Химия, 1991. – 368 с. 4. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей / [под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной]. – Л. : Химия, 1977. – Т. 3 : Неорганические и элементарноорганические соединения. – 560 с. 5. Хрюкин Н. С. Вентиляция и отопление аккумуляторных помещений / Н. С. Хрюкин. – М. : Энергия, 1979. – 120 с. 6. Захаров Л. Н. Техника безопасности в хи-

мических лабораториях : [справочное издание, 2-е изд. перераб. и доп.] / Захаров Л. Н. – Л. : Химия, 1991. – 336 с. 7. А.с. 990647 SU, МКИ С01В 17/58. Способ получения серноокислого ангидрида из отработанной H_2SO_4 / А. А. Петруров, П. П. Ким, Н. В. Ксандров, В. Д. Овчинников, Е. Н. Корницина, Г. В. Пастухова, Б. П. Казанцев, А. С. Борисенко. – № 3333503123-26 ; заявл. 12.06.81 ; опубл. 23.01.83, Бюл. № 3. – 6 с. 8. Устинов П. И. Обслуживание стационарных свинцово-кислотных аккумуляторов / П. И. Устинов. – М. : Энергия, 1964. – 79 с.

Рецензент: д.т.н., профессор Филипчук В. Л. (НУВХП)

Basheva T. S., Candidate of Engineering, Associate Professor (Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeievka)

**DETERMINATION OF QUANTITATIVE PARAMETERS
THE IMPACTS OF THE PROCESS OF WASTE RECYCLING
BATTERY ELECTROLYTE ON THE AIR
THE WORKER PREMISES**

Assessment held level of safety of personnel workshop in which carried out the process of recycling waste sulfuric acid ACCUMULATOR batteries. Actions have been developed that increase the safety of the workers.

Keywords: health and safety, workplace air, electrochemical production, chemical factors, sulfuric acid mist, protection measures.

Башева Т. С., к.т.н., доцент (Донбаська національна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка)

**ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНИХ ПАРАМЕТРІВ ВПЛИВУ
ПРОЦЕСУ РЕЦИКЛІНГУ ВІДХОДІВ АКУМУЛЯТОРНОГО
ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ПОВІТРЯ РОБОЧОГО ПРИМІЩЕННЯ**

Проведена оцінка рівня безпеки персоналу цеху технологічного процесу рециклінгу сірчаноокислих відходів акумуляторних батарей та розроблені заходи, які підвищують рівень їх безпеки.

Ключові слова: охорона праці, повітря робочої зони, електрохімічне виробництво, хімічні фактори, туман сірчаної кислоти, захисні заходи.
