

УДК 502.7:541.13:546.722

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОТХОДОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
В СООТВЕТСТВИИ С КОНЦЕПЦИЕЙ УСТОЙЧИВОГО
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ**

*Т.С. Башевая, магистр
(Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры, г. Макеевка)*

Разработан способ восстановления исходных свойств отходов аккумуляторного электролита (реутилизации) с целью их повторного использования, установлены наиболее эффективные параметры процесса реутилизации, а также изучена возможность повторного использования реутилизированных отходов в автомобильном транспорте.

Розроблено спосіб відновлення початкових властивостей відходів акумуляторного електроліту (реутилізації) з метою їх повторного використання, встановлені найбільш ефективні параметри процесу реутилізації, а також вивчена можливість повторного використання реутилізованих відходів в автомобільному транспорті.

Made way to restore the original properties of the waste electrolyte from the batteries, set the most effective parameters for the process of reutilization, and studied the possibility of reuse of waste were recovered in road transport.

Окружающая среда — это динамическая биологическая сущность, строение и равновесие которой сохраняются стабильными, потому что природа с ее системой «переработки отходов» создала процесс «кругооборота материалов», включающийся, как только начинается «загрязнение». Для природных отходов и их переработки природа обладает буферной ёмкостью, обеспечивающей нейтрализацию отходов. Однако, с развитием промышленного производства биосфера трансформировалась в техносферу, и отходы стали «болезнью» планеты Земля.

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

Уменьшение негативного воздействия отходов на окружающую среду основывается на трех основных направлениях деятельности:

1. создание малоотходных технологических процессов;
2. обезвреживание отходов с последующим захоронением;
3. утилизация, реутилизация или рециклирование отходов, то есть использование отходов в качестве вторичного сырья или восстановление исходных свойств отходов, опять же для повторного использования.

Первое направление в основном касается отходов производственных процессов, количество которых можно уменьшить путем изменения технологии производства. Второе направление долгое время было приоритетным в мировой практике в сфере обращения с отходами. Однако, наступил момент, когда количество накопленных отходов и размеры территорий занятых отходами превысили допустимые размеры. В настоящий момент на каждого жителя планеты приходится 150—600 кг в год бытовых отходов. При этом наблюдается следующая тенденция роста количества отходов — каждые 8—10 лет количество отходов поступающих в окружающую среду удваивается [1]. Данная тенденция является экологически опасной для Украины, в населенных пунктах которой ежегодно накапливается около 35 млн м³ твердых бытовых отходов (ТБО) и ежегодный прирост отходов первого, второго и третьего классов опасности достигает 3,5—8,1 млн тонн.

Возникла объективная необходимость изменения методов обращения с отходами. Одно из главных направлений проблемы уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду Украины это использование отходов как вторичного сырья — то есть третье направление. Следует отметить, что среди стран ЕС особенно распространена прогрессивная тенденция, так называемая «датская концепция» обращения с отходами. Суть ее в том, что законодательно внедрено в Дании правило:

- те отходы, которые можно, хотя бы потенциально, утилизировать, нельзя ни сжигать, ни закапывать или уничтожать другими способами;

- те отходы из не утилизируемых, которые можно сжечь или использовать другими способами как добавку к энерго-

производству, нельзя уничтожать. Уничтожать (закапывать и т. п.) можно только отходы, которые не относятся к первым двум категориям даже если пока нет рентабельных технологий для их использования как вторичных ресурсов. А до появления таких технологий производитель этих отходов обязан их накапливать с соблюдением правил экологической безопасности за свой счет. Это, естественно, мощный рычаг для стимуляции отходообразователей внедрять малоотходные технологии и даже вкладывать деньги в их разработку [2].

Представленная работа посвящена такому виду отходов как серноокислый электролит свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА). Данный вид отходов относится к категории — «отходы потребления». Поэтому для них возможны второй и третий пути обезвреживания описанных выше.

В настоящее время в Украине в сфере обращения с серноокислыми аккумуляторными отходами используется в основном метод нейтрализации ее щелочными реагентами. Приведенные в литературе и применяемые на практике способы нейтрализации отличаются используемым щелочным реагентом, условиями проведения процесса, конечным продуктом, получаемым в результате нейтрализации, степенью экологичности (т.е. в большинстве случаев процесс утилизации не сопровождается извлечением из отходов тяжелых металлов). Недостатками использования метода нейтрализации для обезвреживания серноокислых аккумуляторных отходов являются: образование больших объемов жидких отходов, в том числе, содержащих тяжелые металлы; необходимость приобретения щелочных реагентов (известковое молоко, известняк, аммиачная вода и др.) для всех процессов нейтрализации, их транспортировка, хранение, правильная организация их применения; при нейтрализации теряется дорогой продукт — серная кислота, которая могла быть повторно использована, что соответствует «датской концепции», а также концепции устойчивого эколого-экономического развития.

Цель работы — обоснование параметров экологически безопасной технологии утилизации отходов аккумуляторного электролита.

Для того, чтобы повторно использовать отработанный аккумуляторный электролит необходимо восстановить его ис-

ходные свойства, то есть реутилизировать, до соответствия ГОСТ 667-73 — Кислота серная аккумуляторная. Одной из основных причин выхода СКА из строя является загрязнение электролита металлами переменной валентности. В частности, наиболее распространенной и наиболее вредной примесью является железо. Ионы Fe^{3+} в аккумуляторе за счет диффузии и конвекции попадают к отрицательному электроду и здесь восстанавливаются свинцом, то есть вызывают саморазряд отрицательного электрода. Если же ионы железа будут находиться в электролите в двухвалентном состоянии, то они не будут оказывать отрицательное влияние на эксплуатационные характеристики аккумуляторной кислоты [3]. А следовательно, восстановленный (реутилизированный) аккумуляторный раствор может быть использован в качестве электролита в автомобильном транспорте.

В литературе описываются процессы восстановления трехвалентного железа в двухвалентное в сернокислых растворах электрохимическим методом. Здесь концентрация солей железа составляет около 100 г/л, а серной кислоты — около 50—180 г/л, выход двухвалентного железа 99%, при катодной плотности тока 300—600 А/м² и температуре 60°С [3].

В наших исследованиях в качестве модельного электролита использовался 36% раствор серной кислоты с содержанием железа 60—240 мг/л (соотношение железо—кислота составляет 1:3000). Процесс восстановления железа проводился в катодной области двухкамерного электродиализатора разделенного анионитовой мембраной МА-40. В качестве анода и катода использовались свинцовые пластины с расстоянием между ними 0,011 м. В ходе эксперимента измеряли напряжение, силу тока, температуру раствора, а также концентрацию серной кислоты, общего и трехвалентного железа. Содержание общего и трехвалентного железа определяли сульфосалициловым методом. Концентрацию серной кислоты определяли титрованием раствором едкого натра с использованием индикатора метилового оранжевого.

Одним из основных изучаемых факторов являлась плотность тока. Исследование проводилось при плотности тока 100, 200, 300, 400, 500, 600 А/м². Установлено, что при перечисленных

плотностях тока в исследуемых растворах железо на катоде не выделяется.

Анализируя результаты проведенного эксперимента, при исходной концентрации Fe^{3+} 120 мг/л, можно сказать, что при плотности тока 100 А/м² процесс идет наиболее медленно. За 200 минут железо восстанавливается максимум на 37% (рис. 1), то есть содержание Fe^{3+} в кислоте уменьшилось с 120 мг/л до 75 мг/л. Причем «основной процесс» — уменьшение ионов Fe^{3+} до 80 мг/л — происходит за 153 минуты. При этом восстановление происходит с напряжением 3,01В, а температура раствора повышается с 18°С до 23°С.

При повышении плотности тока до 200 А/м² ионы железа также восстанавливаются максимум на 37%, но при этом увеличивается скорость восстановления в начальный момент: до 80 мг/л восстанавливается за 108 минут (рис. 1).

Дальнейшее повышение катодной плотности тока до 300 А/м² влечет увеличение скорости процесса: восстановление ионов железа до содержания Fe^{3+} в растворе 68 мг/л происходит за 150 минут. Причем «основной процесс» — уменьшение ионов Fe^{3+} до 80 мг/л — происходит за 54 минуты (рисунок 2) то есть скорость восстановления увеличивается приблизительно в 3 раза по сравнению с процессом протекающим при 100А/м². Напряжение равно 3,2 В. Температура раствора в ходе процесса увеличивается с 18 до 27°С.

Повышая плотность тока далее, видим следующее явление: с увеличением плотности тока от 400 до 600 А/м² уменьшается скорость процесса. С небольшими различиями в скорости протекают процессы при плотности тока 300 и 400 А/м², но все же при 400 А/м² скорость несколько ниже: до концентрации 80 мг/л ионы железа Fe^{3+} восстанавливаются за 57 минут, а полностью процесс протекает за 160 минут. При плотностях тока 500 и 600 А/м² скорость восстановления железа до 80 мг/л меньше в 1,5 и 2 раза соответственно по сравнению с оптимальной. Максимальное восстановление ионов железа при плотностях тока от 300 до 600 А/м² протекает на 44% (рис. 2). Из рассмотренного следует, что оптимальной плотностью тока является 300 А/м².

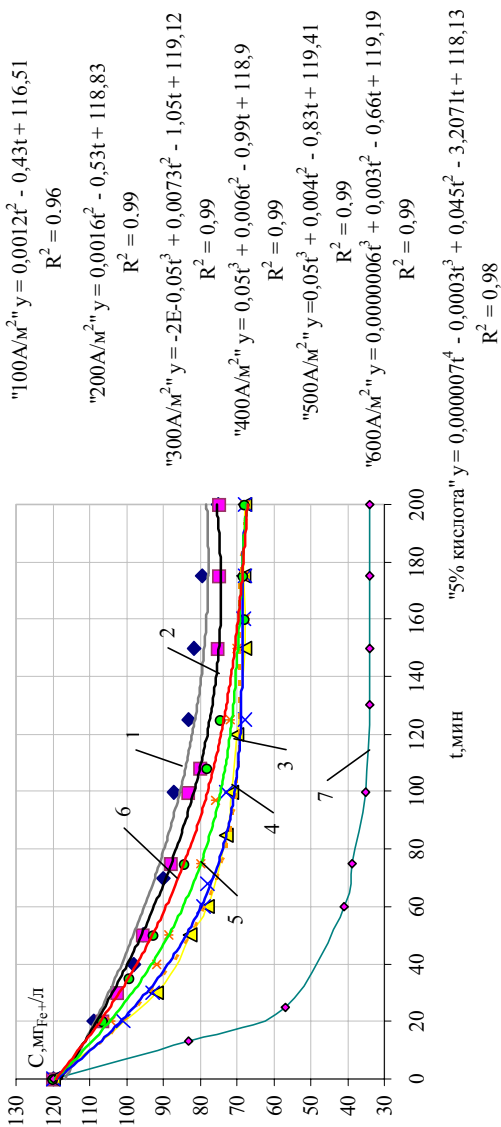


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Ge^{3+} в реутилизируемой кислоте от времени проведения процесса при различной катодной плотности тока (1-100 A/m^2 , 2 — 200 A/m^2 , 3 — 300 A/m^2 , 4 — 400 A/m^2 , 5- 400 A/m^2 , 6 — 600 A/m^2 , 7 — 300 A/m^2 и 5% серная кислота).

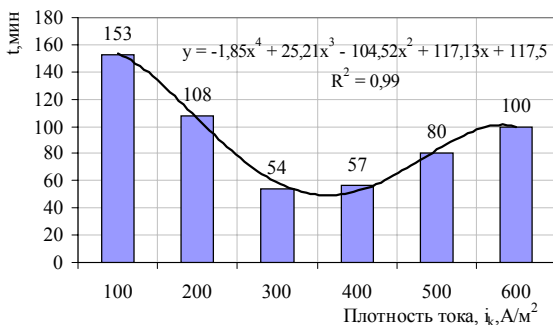


Рис. 2. Зависимость времени восстановления от плотности тока для «основного процесса» (уменьшение концентрации ионов Fe^{3+} до 80 мг/л)

В ходе эксперимента рассматривались процессы при содержании железа в кислоте:

- в два раза больше — 240 мг/л;
- в два раза меньше исходного — 60 мг/л.

Восстановление проводилось при оптимальной плотности тока 300 А/м².

При исходной концентрации ионов Fe^{3+} 60 мг/л восстановление протекает за 150 минут на 44% до содержания трехвалентного железа 34 мг/л. По существующим нормам в аккумуляторной кислоте допускается 50 мг Fe^{3+} /л.

Когда в исходной кислоте содержится 240 мг/л трехвалентного железа, процесс восстановления происходит за 150 минут. Содержание Fe^{3+} в кислоте составляет 138 мг/л, то есть железо восстанавливается также на 44%. Процесс протекает при тех же условиях: напряжение 3,2В, температура раствора (24—27)°С.

То, что ионы железа восстанавливаются только на 44%, объясняется высокой концентрацией водорода в растворе за счет большой концентрации серной кислоты. Соотношение железа и кислоты в данном случае составляет 1:3000. Был проведен эксперимент при концентрации серной кислоты 5% и содержанием железа 120 мг/л. Восстановление проводилось при оптимальной плотности тока 300 А/м². В данном случае наблюдается резкое увеличение скорости процесса в начальный момент (рис. 1). Железо восстанавливается на 67% до концентрации Fe^{3+} в растворе 34 мг/л за 130 минут. В этом

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

случае концентрация ионов водорода в растворе ниже, чем в 36% серной кислоте, что объясняет увеличение скорости процесса восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} и больший процент восстановления железа в состоянии равновесия.

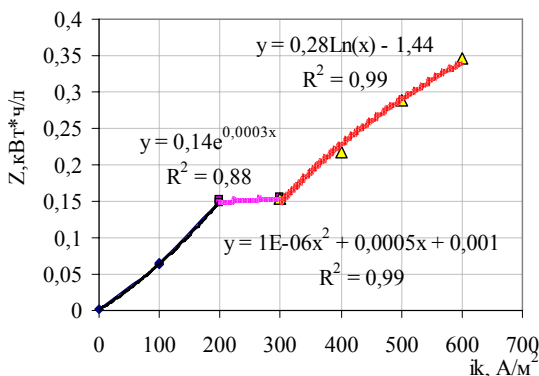


Рис. 3. Зависимость величины затрат от плотности тока.

Анализируя результаты проведенного эксперимента можно сделать вывод, что оптимальной является плотность тока 300 А/м^2 . Она оптимальна и с точки зрения затрат энергии (рис. 3). Известно, что чем выше плотность тока, тем выше напряжение, а в нашем случае — больше время восстановления, поэтому выше затраты энергии. При этом затраты энергии на 1 литр регенируемого электролита при оптимальной плотности тока составляют $0,154 \text{ кВт*ч/л}$. Причем длительность ведения процесса не должна превышать 150 минут, так как далее не происходит уменьшение содержания трехвалентного железа, что влечет за собой возрастание затрат ресурсов и электроэнергии.

Еще один положительный момент: при небольших плотностях тока, в частности при 300 А/м^2 , меньше загрязнение воздуха парами серной кислоты и другими вредностями.

В ходе эксперимента содержание общего железа в анодной ячейке при оптимальной плотности тока 300 А/м^2 не изменялось. Поэтому можно сказать, что в данном случае мембрана

МА-40 работала не как селективная ионообменная, а как разделительная. А значит, для проведения процесса восстановления можно применять менее дорогие разделительные мембраны (асбестовая ткань, микропористая полиэтиленовая пленка, кислотоупорная ткань).

Таким образом оптимальными условиями реутилизации отработанного аккумуляторного электролита является:

- плотность тока 300 А/м²;
- температура 24—27°С;
- время процесса 100—150 мин.;
- производительность 16 л/м² катода.

Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность реутилизации аккумуляторного электролита путем электрохимического восстановления железа, то есть перехода Fe³⁺ в Fe²⁺. Однако, ввиду того, что решается практическая задача, необходимо оценить возможность применения и эффективность результатов экспериментов. То есть следует изучить скорость окисления ионов железа в трехвалентное состояние при работе СКА и при хранении регенерированного электролита.

Согласно проведенным исследованиям, при эксплуатации СКА заполненного реутилизированным электролитом в течение полугода не наблюдались негативные процессы в аккумуляторе характерные для загрязненного трехвалентным железом электролита: ненормальный рост и коробление положительных пластин, а также быстрый саморазряд элемента и потеря ёмкости. В результате проведенных экспериментов по установлению скорости окисления ионов железа были получены следующие данные. При эксплуатации СКА скорость окисления ионов железа (рис. 4) из двухвалентного в трехвалентное состояние описывается уравнением: $y = 13,64x - 1,36$. Следовательно, при полугодовой эксплуатации аккумулятора 80% ионов железа перейдут в трехвалентное состояние.

Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность реутилизации отходов аккумуляторного электролита путем электрохимического восстановления железа в растворе. Однако, практическое применение электрохимического окисления при решении задачи по реутилизации отходов аккумуляторного электролита сопряжено с рядом сложностей. В

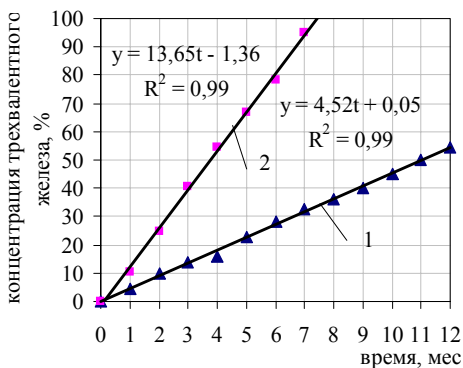


Рис. 4. Залежність швидкості окислення іонів заліза (1 — при зберіганні, 2 — при роботі СКА).

частности, необхідно створення умов для зменшення швидкості окислення іонів заліза в тривалентному стані. При роботі СКА, тобто під дією постійного струму, швидкість окислення в 3 рази вище, ніж при зберіганні відновленого з відходів електроліта.

* * *

1. Екологічний менеджмент / за ред. В.Ф. Семенова, О.Л. Михайлюка. — К.: Знання, 2006. — 366 с.

2. Горлицкий Б.А. Еколого-економічна оптимізація оброблення з відходами виробництва і споживання в територіально-адміністративних утвореннях різного масштабу і профілю / Б.А. Горлицкий // Екологія і здоров'я людини. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів : XIII міжнарод. науко-техніч. конф. : зб. науко. трудов. — Х.: УкрВОДГЕО, 2005. — с. 623-630.

3. Двернякова А.А. Електролітичне відновлення заліза і титана з сернокислих розчинів / А.А. Двернякова, Е.П. Бєлікова, Е.П. Горощенко // Лакофарбові матеріали і їх застосування. — 1972. — № 5. — С. 6-8.

Отримано: 16.05.2011 р.