

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физической химии

**Обеспечение безопасности опытного производства литий-
ионных аккумуляторов на основе пентатитаната лития и
фосфата ванадия-лития**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 441 группы
направления 20.03.01 — «Техносферная безопасность»

Института химии

Щекотихина Николая Сергеевича

Научный руководитель
доцент, к.х.н.

дата, подпись

А. В. Ушаков

Заведующий кафедрой
д. х. н., профессор

дата, подпись

И. А. Казаринов

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и цель. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) — широкораспространённый тип электрических аккумуляторов, которые находят все большее в качестве источника энергии в электронной технике, электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах.

Одной из эффективных систем ЛИА является аккумулятор с анодом на основе пентатитаната лития и катодом на основе фосфата ванадия(III)-лития. К сегодняшнему дню аккумуляторы с отрицательным электродом на основе пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) производятся и эксплуатируются, а с положительным электродом на основе фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) — являются перспективными для разработки. Вопросы, касающиеся разработки проекта мелкосерийного опытного производства батарей, а в дальнейшем и крупносерийного, являются на сегодняшний день очень актуальными.

Целью данной работы является разработка рекомендаций для обеспечения безопасности в опытном производстве литий-ионных аккумуляторов на основе пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$).

Для достижения цели было поставлено несколько **задач**:

- Анализ опытного производства литий-ионных аккумуляторов с отрицательным электродом на основе пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и положительным электродом на основе фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), в том числе:
 - рассмотреть все этапы производства для выявления возможных причин и этапов развития аварийных ситуаций;
 - рассмотреть характеристики сырья, а также промежуточных веществ и веществ, которые являются побочными в производстве целевых материалов, по вопросам безопасности обращения с ними.
- Определение этапов опытного производства, представляющих наибольшую опасность.

- Разработка рекомендаций для обеспечения безопасности опытного производства.

Структура работы: введение, раздел 1: общая характеристика опытного производства, описание технологического процесса и характеристики необходимого сырья, обсуждение возможных причин аварий; раздел 2: оценка объёма некоторых производственных помещений опытного производства литий-ионных аккумуляторов, расчет свободного объёма помещений в которых наиболее велик риск развития аварийных ситуаций, оборудование данных помещений вентиляцией, заключение к разделу 2; выводы; список использованных источников содержит 28 наименований.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработка новых технологий и систем производства, а также расширение опытного и лабораторного изготовления источников тока требует в первую очередь изучения и решения проблем, связанных с обеспечением безопасности условий труда и безопасности технологических процессов. Данная работа направлена на изучение задач, выполнение которых на этапе планирования и разработки объекта, позволит снизить вероятность воздействия вредных и опасных факторов на сотрудников, а также снизить риски возникновения аварийных ситуаций.

Основное содержание работы.

Первый раздел – приводится общая характеристика опытного производства, технологический процесс, а также анализ исходного сырья и выявляются возможные причины аварийных ситуаций.

В работе основное внимание уделяется стадиям получения электродных материалов, изготовления электродов и сборки аккумуляторов, так как именно на этих стадиях наиболее вероятны возникновение аварийной ситуации и воздействие вредных и опасных факторов химической природы. Схема опытного производства литий-ионных аккумуляторов представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 — Этапы производства литий-ионного аккумулятора.

В качестве сырья для синтеза активных материалов применяются: пентаоксид ванадия (V_2O_5); карбонат лития (Li_2CO_3); дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$); крахмал ($(C_6H_{10}O_5)_n$); диоксид титаната (TiO_2); ацетон (C_3H_6O).

Для подготовки электродов: синтезированные $Li_3V_2(PO_4)_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$; N-метилпирролидон (C_5H_9NO); поливинилиденфторид (PVDF); электропроводящая добавка (ацетиленовая сажа); алюминиевая и медная фольга.

Для сборки аккумулятора: заготовки электродов на основе $Li_3V_2(PO_4)_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$; полипропиленовый сепаратор; никелевые токоотводы; ламинированная алюминиевая фольга; электролит — раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната.

Далее рассматриваются возможные аварии и сценарии их развития. Основные причины возникновения аварийной ситуации можно свести к следующим:

1. Изменение соотношения подаваемых компонентов (непрерывный процесс) или скорости слива одного из компонентов (полунепрерывный процесс).
2. Снижение (или отсутствие) расхода хладагента, подаваемого для охлаждения.
3. Попадание посторонних веществ в аппарат.
4. Нарушение состава исходных компонентов, подаваемых в виде смеси или раствора.
5. Нарушение режима удаления газов или паров.

Первые четыре пункта имеют малое значение к рассматриваемому опытному производству, так как данные аварии характерны для непрерывных и полунепрерывных производств. А на рассматриваемом объекте осуществляется разовое получение необходимых компонентов.

На основании данных, полученных из изучения технологического процесса, а также анализа вышепредставленных возможных аварий выявлено, что при нарушении режима удаления газов или паров на стадии высокотемпературного синтеза фосфата ванадия(III)-лития (термообработка исходных веществ в трубчатой печи) в атмосферу рабочей зоны выделяется большое количество газов, в том числе аммиак и угарный газ. Данное нарушение может возникнуть при отказах средств автоматизации, технологического оборудования, стоящего на линии отвода газов или паров из реактора, и при ошибках обслуживающего персонала.

Еще одно из наиболее негативных событий может произойти на этапе механической обработки и гомогенизации в среде ацетона. В качестве аварийной ситуации, рассматривался инцидент с разливом ацетона в помещении механической обработки исходных веществ и дальнейшее возгорание его паров. Заключение сделано на основании того, что ацетон относится к категории легковоспламеняющихся жидкостей и имеет способность очень быстро испаряться, образуя взрывоопасные смеси с воздухом (от 2,5 % до 12,8 % по объёму).

Второй раздел - приводятся теоретические расчёты для нахождения объёмов помещений, в которых имеются риски возникновения аварийных ситуаций, связанные с выбросом вредных и пожароопасных веществ.

Расчёты позволяют предложить минимальный объем помещений, в которых в результате аварии не будут превышены нормативы для выбросов химических веществ и позволяют задать категории взрывопожарной и пожарной опасности исследуемых помещений. Для расчёта объёмов производственных помещений применяется количество исходных веществ для разового выхода по 1 кг каждого электродного материала.

Для определения объемов помещений использовались следующие формулы:

$$1. \quad V_{\text{св}} (\text{по ПДК}) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\text{ПДК}_{\text{в-ва}}};$$

где $V_{\text{св}}$ - свободный объем помещения, м³;

$m_{\text{в-ва}}$ - масса вещества выделившегося в атмосферу рабочей зоны, г;

$\text{ПДК}_{\text{в-ва}}$ - предельно допустимая концентрация вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³.

$$2. \quad V_{\text{св}} (\text{по пороговой токсодозе, } \tau = 60 \text{ мин}) = \frac{60 \text{ мин} \cdot m_{\text{в-ва}}}{\text{Токсодоза}_{\text{в-ва}}};$$

где $V_{\text{св}}$ - свободный объем помещения, м³;

$m_{\text{в-ва}}$ - масса вещества выделившегося в атмосферу рабочей зоны, г;

$\text{Токсодоза}_{\text{в-ва}}$ - наименьшая ингаляционная токсодоза вещества, вызывающая у человека, не оснащенного средствами защиты органов дыхания, начальные признаки поражения организма с определенной вероятностью, мг*мин/л;

τ - время экспозиции, мин.

$$3. \quad V_{\text{св}} = \frac{P_{\text{max}} - P_0}{\Delta P} \cdot \frac{m \cdot Z}{\rho_{\text{CO}}} \cdot \frac{100}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{н}}};$$

где $V_{\text{св}}$ - свободный объем помещения, м³;

ΔP — избыточное давление при взрыве. Для отнесения помещения к взрывоопасной категории А оценка этого избыточного давления превышает 5 кПа;

P_{max} — максимальное давление, развиваемое при сгорании стехиометрической газовой смеси в замкнутом объёме, определяемое экспериментально или по справочным данным. При отсутствии данных допускается принимать P_{max} равным 900 кПа;

P_0 — начальное давление, кПа (допускается принимать равным 101 кПа);

m — масса горючего газа, вышедшего в результате аварии, кг;

Z — коэффициент участия горючих газов и паров в горении, который может быть рассчитан на основе характера распределения газов и паров в объёме помещения согласно приложению Д СП 12.13130.2009 к. Допускается принимать значение по таблице А.1 СП 12.13130.2009 $Z = 0,5$;

ρ_{co} — плотность газа, кг·м⁻³;

$C_{ст}$ — стехиометрическая концентрация горючего газа, об. %;

K_n — коэффициент, учитывающий негерметичность помещения и неадиабатичность процесса горения. Допускается принимать равным трём.

А также для снижения требований по свободному объёму помещений предлагается оборудовать данные помещения аварийной или постоянно работающей вентиляцией, отвечающей требованиям строительных норм и правил СНиП 41-01-2003:

$$4. \quad V_{с\text{ вентил.}} = V_{св} \cdot \frac{1}{K+1};$$

где $V_{с\text{ вентил.}}$ — объём помещения, оборудованного системой аварийной вентиляции или постоянно работающей вентиляцией, м³;

$V_{св}$ — объём помещения, не оборудованного вентиляцией, м³;

K — кратность воздухообмена, ч⁻¹.

Зависимость минимального свободного помещения от кратности воздухообмена представлена на рисунке 2.

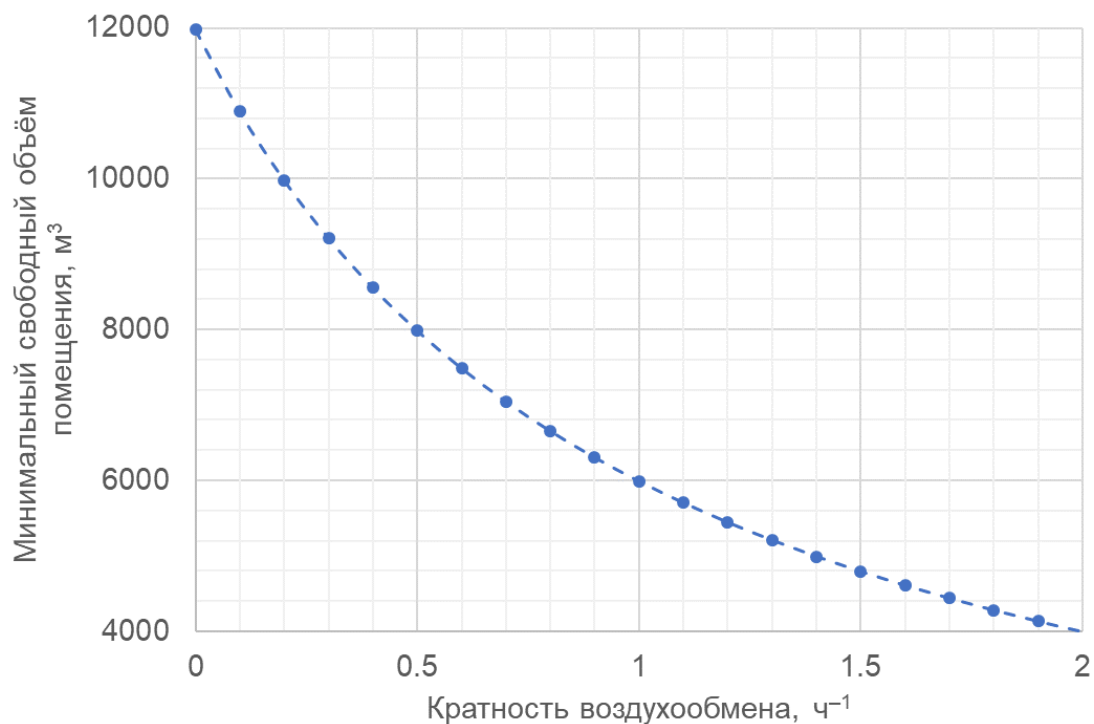


Рисунок 2 - Зависимость минимально допустимого свободного объёма помещения для высокотемпературного синтеза 1 кг $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от кратности воздухообмена при работающей аварийной вентиляции для не превышения пороговой токсодозы при времени экспозиции 60 минут.

Выводы

1. Проведён анализ опытного производства литий-ионных аккумуляторов с отрицательным электродом на основе пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и положительным электродом на основе фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$).

2. Наиболее значимых последствий в случае развития аварийной ситуации следует ожидать на этапах высокотемпературного синтеза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и предшествующей механической обработки смесей исходных веществ для синтеза как $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, так и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. На этапе термообработки возможна авария с выбросом побочных продуктов — аммиака и угарного газа, на этапе механической обработки — с проливом ацетона, который используется как дисперсионная среда.

3. Производственное помещение для термообработки при синтезе 1 кг $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ должно иметь минимальный свободный объём 12,0 тыс. м³ для *не превышения* пороговой токсодозы при 60-минутной экспозиции после аварийного выброса аммиака и угарного газа. Уменьшение этого объёма возможно, если предусмотреть мощную (сотни кВт) аварийную вентиляцию или пропорционально уменьшить допустимое время экспозиции.

4. Производственное помещение для механической обработки смесей исходных веществ для синтеза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ должно иметь минимальный свободный объём 352 м³ для *не отнесения* этого помещения к категории А по взрыво- и пожароопасности.