

ЛІТІЄВІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ ЯК ЗАБРУДНЮВАЧІ ДОВКІЛЛЯ

На прикладі літєвих джерел струму обговорюються негативні наслідки ігнорування факторів небезпеки для наших громадян й усього довкілля під час імпорту сучасної продукції.

Незважаючи на прогрес у світовій політиці захисту довкілля, яка поступово виривається з тенет суцільного антропоцентризму, все ще залишається багато невирішених питань у цій сфері. Увага суспільства до тих чи інших проблем може різко змінюватися (від максимуму до повної відсутності) залежно від кон'юнктури часу. Кількість інформації зі сторінок друкованих видань і екранів телевізорів не завжди корелює з практичною діяльністю, спрямованою на вирішення проблеми, однак нульовий інформативний рівень завжди відповідає відсутності будь-якого руху в даному напрямку. Увага громадських організацій і засобів масової інформації, наприклад до проблеми якості води, безумовно, є додатковим стимулом, що прискорює державні заходи щодо налагодження ефективної системи очищення питної води. Усім відомо, що міське повітря забруднюють переважно автомобілі, і ця усвідомленість, звичайно, допомагає на державному й місцевому рівнях ухвалювати економічно обтяжливі рішення, однак транспортні проблеми часто виявляються важливішими за екологічні.

Відчутно впливає на проблему підміна понять. Екологи сприймають ліс як екосистему, і абстрактно тут їх підтримує населення. Однак у разі врахування державних інтересів, пов'язаних з лісами, об'єкт звужується до лісового господарства, яке й потрібно налагодити для потреб того ж населення. Високоєфективний ліспромгосп з погляду законодавців є ідеальним вирішенням усіх лісових проблем, у тому числі й екологічних.

Ще один приклад пов'язаний із технічним прогресом: коли нові наукові ідеї при втіленні у виробництво витісняють застарілі технології, витісняються з ринку небезпечні для людини товари і разом з ними частково зменшується забруднення довкілля, перемогу святкують і ті, хто змагається за чистоту навколишнього середовища, вважаючи проблему вирішеною. Коли виявилось, що добавки тетраетилсвинцю до бензину значною мірою забруднюють довкілля й дуже небезпечні для здоров'я людей, наявність свинцевих акумуляторів на всіх автомобілях нікого

не спонукала шукати заміну цим дешевим джерелам струму. Поталанило, що утилізувати свинець із цих акумуляторів легко й дешево. Розповсюдження малої електронної техніки призвело до надзвичайно швидкого й потужного виробництва хімічних джерел струму, в тому числі поновлювальних, тобто акумуляторів. Промислові джерела містили у різних композиціях такі метали, як кадмій, залізо, нікель, цинк тощо. Найефективнішими виявилися джерела, що містять кадмій. Вони й стали найбільш поширеними. Однак відома токсичність кадмію та його сполук була одним із факторів пошуку іншого технічного рішення. І незабаром з'явилися хімічні джерела струму на основі такого відновника, як літій. Порівняно з усіма іншими вони мали багато переваг, а крім того, були значно безпечніші через відсутність важких металів. Справді, електрохімічні показники літію неперевершені: він має найвищий електродний потенціал ($-3,045$ В у водному розчині), найбільшу питому енергію ($11,8$ Вт-год/г) та високу питому ємність ($3,86$ А-год/г) [1, 2]. Як і будь-який електрохімічний елемент, літєвмісне джерело енергії має відновник-анод, окисник-катод і електроліт між ними. Літій є основним хімічним елементом анода. Це найактивніший лужний елемент. Його активність настільки висока, що чиста поверхня цього металу, очищена іонним бомбардуванням, моментально реагує практично з будь-яким середовищем, покриваючись плівкою сполук. З киснем утворюється оксид літію, з водою – гідроксид літію; літій реагує навіть з азотом, перетворюючись на нітрид літію. Така плівка певного складу має дуже високу густину, вона суцільна й не порувата і може захищати літій від подальшої взаємодії з навколишнім середовищем. Подібна захисна плівка утворюється, наприклад, з сухим киснем і карбондіоксидом. Незважаючи на те, що така плівка має низьку електропровідність, тобто є ізолятором, вона не протидіє процесу електрохімічної активності. Літій крізь таку плівку здатен із високою швидкістю (до 1 А/см²) мігрувати й розчинятися в електроліті. Плівка з нерозчинного карбонату літію утворюється при взаємодії літію з апротон-

ними розчинниками, що часто використовуються для утворення електроліту в джерелах струму. Наприклад, пропіленкарбонат перетворює оксид літію на карбонат, сам перетворюючись на пропіленоксид. Літій реагує з пропілен карбонатом, утворюючи карбонат літію і пропілен, або ізопропілкарбонат літію, який перетворюється на карбонат літію при взаємодії з водою. Інший розчинник - диметоксиетан. Його молекула у два етапи взаємодіє з літієм, утворюючи нерозчинний метилат літію. Останній у відсутності води утворює захисну плівку; з водою утворюється плівка гідроксиду літію. Із стрічки або фольги літію вирізають аноди різної форми, які пресують із сітчастими струмоводами. Іноді сам літій замінюють його сплавами з алюмінію чи кремнію.

Католи літієвих джерел можуть бути виготовлені з оксидів, сульфідів, навіть хлоридів і фторидів таких елементів, як Манган, Купрум, Ванадій, Титан, Вісмут, Нікель, Плюмбум тощо. Форми катодів надзвичайно різноманітні.

Електроліти хімічних джерел струму можуть бути твердими, рідкими, гелеподібними та електролітами - розплавами. Однак найпоширенішим типом є рідкі електроліти. Основою рідких електролітів для літієвих джерел струму найчастіше є апротонні диполарні розчинники. Часто вони мають подвійну функцію: розчиняють літій і одночасно відновлюють його на катоді. Найчастіше використовують SOCl_2 , POCl_2 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , а також розчинені в електролітах SO_2 або Cl_2 [2, 3]. З органічних розчинників уживаними є пропіленкарбонат, диметоксиетан, бутиролактон, диметилформамід тощо. Електроліт утворюється в результаті розчинення LiClO_4 або LiAlCl_4 , рідше - LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 . Для кардіостимуляторів використовують елементи системи Li/I_2 , де катод складається з суміші йоду та полівінілпіридину, а шар LiI відіграє роль твердого електроліту та сепаратора. Гелеподібні електроліти мають вищу провідність, ніж тверді електроліти; джерела з ними мають високу густину струму. Теплові резервні джерела струму мають електроліти, що утворюються шляхом плавлення при температурі до 650°C сумішей $\text{OCl} + \text{KCl}$ або $\text{LiF} + \text{LiCl} + \text{KCl}$ у присутності загусників (речовин, що не плавляться при цих температурах).

Останнім часом як джерела струму для промислової та побутової техніки почали широко використовуватись літій-іонні акумулятори. У 2002 р. для побутової техніки таких акумуляторів було продано у світі на 5 млрд доларів (60 % всіх акумуляторів). Цей тип джерел швидко розповсюджується, розроблені й вже експлуатуються Li -іонні акумулятори для автомобілів, військової та

космічної техніки. Унікальна легкість іона літію завдяки малому розміру й здатності до інтеркаляції, тобто до міграції з одного кристалічного тіла до іншого, дозволила розробити, а потім упровадити новий тип акумуляторів. У процесі зарядки літій-катіон залишає анод і мігрує до катода, при використанні акумулятора для одержання електроенергії здійснюється зворотний процес. Масово виробляти літій-іонні акумулятори вперше на початку 90-х років XX ст. почала фірма «Sony». Ключовим елементом для цього типу акумуляторів виявився Карбон. Спочатку кокс, потім графіт та інші вуглецеві матеріали стали основою для створення літій-іонних акумуляторів. Теоретично масова й об'ємна питома густина заряду літій-графіту становить 372 А год/кг і 819 А год/дм³ відповідно. Перший етап зарядки, що проводиться на підприємстві, супроводжується переведенням до 50 % літію у поверхневий шар, що складається з карбонату літію. Лише окисна обробка поверхні карбонових матеріалів дає змогу зменшити кількість літію і збільшити величину розрядної ємності на 25 %. У сучасних акумуляторах матеріалом для анода є LiCoO_2 . У процесі зарядки акумулятора можливе падіння потенціалу електрода до нуля, що призводить до відновлення літію до металічного стану, взаємодії металевого літію з компонентами навколишнього середовища, розігрівання системи, розгерметизації і викиду компонентів акумулятора. З метою попередження таких процесів у сучасних моделях літієвих іонних акумуляторів встановлюють спеціальні електронні системи контролю потенціалу, які збільшують вартість виробів. Якщо порівнювати літій-іонні акумулятори з нікель-гідридними, то напруга в них вища у 2,9 раз, густина енергії відносно маси — у 1,3 раз, саморозрядження - у 30 разів, у результаті чого їхня собівартість поки що втричі вища, ніж метал-гідридних акумуляторів. Ще дешевші нікель-кадмієві елементи, але через небезпеку забруднення кадмієм інтерес до них поступово зменшується. Літій-іонні акумулятори використовуються насамперед як джерела струму для портативних комп'ютерів, пересувних засобів комунікації, фото- і відеотехніки тощо. Незважаючи на високу вартість, швидко зростає їх використання в автомобілебудуванні, медичній техніці, транспортних засобах тощо. Зрозуміло, що швидко збільшується попит на ці акумулятори у військовій та науковій техніці. Усвідомити сучасну ситуацію з джерелами енергії найлегше, порівнявши обсяг продажу у літій-іонних акумуляторів (~ 5 млрд доларів), нікель-металгідридних елементів (=2 млрд доларів) і нікель-кадмієвих елементів (= 1 млрд

доларів). На першому етапі розповсюдження літій-іонних акумуляторів думали лише про їхнє здешевлення. Літій порівняно з кадмієм набагато менш небезпечний забруднювач, і токсичними маленькі батарейки не вважали. Більше того, проблеми утилізації літій-іонних акумуляторів почали вирішувати зовсім не через їхню небезпеку, а для того, щоб повернути у виробництво літій і тим здешевити продукцію. Річ у тім, що попит на літій у світі постійно зростає, і це potwierджує обсяг споживання літію у Японії, який дорівнює нині близько 400 т щорічно [4, 5]. На перший погляд, технологія переробки літєвих елементів є начебто простою. Вона складається з операцій розкриття елементів, зливання і нейтралізації електроліту, ректифікації електроліту від катодної маси, вилуговування залишку, переведення металевго літію у розчин. Для регенерації металевго літію використовують два методи: електролітичний або алюмотермічний. По-перше, розкриття елементів є небезпечним через пожежоту вибухонебезпечність. Отже, при проведенні цієї операції необхідно повністю виключити контакт із повітрям. Ще однією небезпекою є ймовірність реакції матеріалів катоду, металічного літію та електроліту між собою. Це може призвести до вибуху. Практично технологія переробки літєвих елементів є багатостадійною і включає кілька операцій підвищеної небезпеки [6, 7]. Як приклад наведемо техніку обробки елементів, що містять тїонїлхлорид. Операцію проводять у вакуумній камері, а летку сумїш, що випаровується, подають на скрубєр, де тїонїлхлорид реагує з водним розчином гідроксиду натрію. Якщо гідролїзу піддавати алюмогїдрид літію (без випаровування), він перетворюється на хлорид літію та гідроксихлорид алюмінію. Зауважимо, що літєві хїмічні джерела струму утилізуються на тих самих підприємствах, де виробляють ці елементи та акумулятори. Це означає, що підприємствам доводиться повертати у виробництво свої відходи, а технології тут подібні до тих, що використовуються для регенерації джерел струму, які вийшли з експлуатації [8].

Якщо виробники літєвих джерел енергії, піклуючись про свої працівників і погоджуючись з вимогами громадських і державних організацій, змушені розробляти й виконувати норми безпеки токсичних складових літєвих джерел енергії (ЛДЕ), то типові користувачі закордонних виробів, а до таких і належить Україна, просто не зважають на потенціальну небезпеку. З кожним роком все більше відпрацьованих літєвих елементів потрапляє на звалища і цього ніхто не

помічає. Отже, спробуємо хоча б коротко зупинитися на факторах небезпеки, які загрожують довкіллю України. Перелїчимо основні речовини, з яких складаються ЛДЕ або утворюються при їх руйнуванні.

Металевий літій (ГДК 0,03-0,05 мг/м³) спричинює опіки слизової оболонки та шкіри. Диметоксіетан (ГДК 10 мг/м³) подразнює слизові оболонки дихальних шляхів та призводить до виникнення запальних процесів органів дихання. Пропїлен карбонат (ГДК 50 мг/м³) має подібний вплив. Тїонїлхлорид (ГДК 0,3 мг/м³) діє як подразник на шкіру, слизову оболонку та верхні дихальні шляхи. Викликає кон'юнктивїти, спричиняє помутніння рогівки ока, за високих концентрацій призводить до бронхопневмонії та набряку легенів. Кобальтат літію (ГДК 0,02 мг/м³) є канцерогеном. Впливає на очі, горло та дихальну систему. Можливі алергїчні реакції.

Розглянемо речовини, які виникають після потрапляння літєвих джерел енергії у вогонь. Це оксид літію (ГДК 0,03-0,05 мг/м³) - сильний подразник; хлорид літію (ГДК 0,3 мг/м³), який впливає на шлунково-кишковий тракт, нирки та ЦНС; фтороводень (ГДК 0,05 мг/м³), перфторїзобутилен (ГДК 0,1 мг/м³) та тетрафторетїлен (ГДК 0,5 мг/м³), що подразнюють слизові оболонки дихальних шляхів, спричинюють запальні процеси органів дихання, а за високих концентрацій - викликають набряк легенів; хлороводень, діоксид сульфору та карбондіоксид, токсичність яких відома. При диханні повітрям, що забруднене димом від спалювання літєвих елементів, можливе отруєння, подібне до отруєння гїдридом літію в концентрації 0,2-0,5 мг/м³, що призводить до гїперемії шкіри, слїзотечі з наступним стїйким кон'юнктивїтом та розривом носової перегородки. При перевищенні доз літєвих препаратів, якими лікували психїчні порушення, спостерїгали слабкість, сонливість, втрату апетиту, спрагу й сухість у роті, а у деяких випадках навіть нудоту, блювання, пронос. Це супроводжувалось тремором губ та нижньої щелепи, гїперрефлексїєю, запамороченням, дизартрією, порушенням зору. У критичних випадках це завершувалось епілептичними нападами, судомами, комою і смертю. Але у виробничих умовах або у разі постійного перебування у зонах, де повітря забруднене продуктами спалювання відходів, що містять літєві елементи, можливі випадки хронїчного отруєння. В експериментах із собаками, які отримували хлорид літію у дозах 150 мг/кг протягом кількох місяців, спостерїгали зменшення маси тіла, в'ялість, анорексію, атаксію, підвищення концентрації еритроцитів та рівня

гемоглобіну за рахунок згущення крові, дегенеративні зміни у тканинах внутрішніх органів. Поступово розлади рефлексорної сфери посилювались, траплялись конвульсії окремих м'язових груп, порушилась координація рухів, нарешті тварини ввійшли у коматозний стан і загинули. При цьому відзначалось ураження клітин стовбураталамо-гіпоталамуса, довгастого мозку та бічних відгалужень спинного мозку. Кумулятивний ефект спостерігався у працівників, які протягом кількох років контактували з аерозолем хлориду літію у концентрації 40-60 мг/м³. Вони хворіли на дерматит обличчя та рук. Згідно з дослідженнями на мишах після надходження сполук літію до шлунка уже через годину досягається максимальна концентрація літію у внутрішніх органах, найбільше - у залозах, нирках, серці тощо. Літій не затримується гематоенцефалічним бар'єром, накопичуючись у тканинах головного мозку. Не затримує літій і плацентарний бар'єр. Вміст літію у людини, яка працювала з літієм, становив: 0,13—0,27 мкг/г - у лімфовузлах, 0,5-0,07 мкг/г - у легенях, 3-5 нг/г - у мозку, 4-8 нг/г - у крові. За нормативами, встановленими Управлінням охорони праці США, постійна концентрація літію у робочій зоні не може перевищувати 0,02 мг/м³; водночас за гігієнічними нормативами граничні концентрації для хлориду літію становлять 0,5 мг/м³ - у повітрі робочої зони, 0,05 мг/см² - при забрудненні шкіри рук, 0,02 мг/м³ - в атмосферному повітрі. Концентрація LiCoO₂ у повітрі робочої зони має бути ще у п'ять разів меншою.

Іншим небезпечним токсикантом літієвих джерел є тіонілхлорид. Пара цієї речовини гідролізується до соляної кислоти та сульфурдіоксиду, які сильно подразнюють очі, шкіру та слизові оболонки. Крім того, у людей, які дихали забрудненим тіонілхлоридом повітрям, спостерігаються проблеми з диханням, посилене серцебиття, нудота та блювання. Відомий випадок, коли після вибуху електричної батареї у робітників розвинувся набряк легенів, що призвело до смерті. Таким чином, виробництво літієвих джерел енергії, необережне їх використання й поводження з відпрацьованими ЛДЕ завдає великої шкоди здоров'ю людей та всьому довкіллю.

Чи існує при використанні літієвих джерел енергії загроза для населення? Щодо пожежо-небезпечності, викликаній гідролізом літію та горінням водню, який виділяється, то проведені дослідження літієвих джерел енергії показали їх практичну безпечність. Однак цього не можна сказати щодо вибухонебезпечності. У разі порушення електричного, механічного або термічного

стану елементів вибухи стають імовірними. Річ у тім, що при нестандартних діях персоналу або виникненні умов, що виходять за межі припустимого, можливе руйнування захисної плівки на поверхні літію, що спричинить інтенсивну реакцію літію з навколишнім середовищем, наприклад з електролітом. Розплавлений літій може також викликати коротке замикання. Обидві причини можуть призвести до вибуху. Проведені експерименти показали, що до вибуху може також призвести пошкодження елементів або їх зминання, особливо це стосується літієвих акумуляторів, що витримали понад 20 зарядно-розрядних циклів, та нагрівання літієвих джерел струму на відкритому вогні. Нарешті, спричинити вибух можуть екзотермічні реакції, що будуть каталізуватися домішками чи продуктами побічних процесів. Фірма «SAFT» знизилася вірогідність вибухів своєї продукції шляхом додавання до електроліту оксихлориду алюмінію, який сприяє утворенню більш міцної захисної плівки, що складається з оксихлориду літію. Ще одним узабезпечуючим заходом в експлуатації літієвих джерел енергії є встановлення запобіжного клапану для скидання підвищеного тиску на елементах з об'ємом, який перевищує 10 см³. Не можна допускати розрядження елементів до більш низької напруги, ніж заявлена у документації, заборонено перевищувати кількість циклів перезарядки, зазначеної у документації, варто для перезарядки використовувати лише стандартні прилади, рекомендовані інструкцією. У роботі з літієвими джерелами енергії слід уникати порушення їхньої зовнішньої оболонки, нагрівання вище 80 °C, не варто залишати елементи довго на сонці тощо. Інші дві вимоги мають проблематичний характер при використанні джерел в Україні. Це утилізувати їх у встановленому порядку (?) та не викидати використані елементи на звалище. Причина зрозуміла: такі вимоги встановлюються у розрахунок на пункти прийому, обладнані виробниками у своїх країнах.

Ще у 1994 р. у штатах Масачусетс і Мен було створено «Rechargeable Battery Recycling Corporation» для сприяння переробці батарей у Північній Америці. Ця неурядова організація збирає батареї від споживачів та компаній та передає їх на підприємства фірм «TOXCO» і «Battery Solutions Inc» для переробки. Основою її діяльності є директиви масачусетського департаменту захисту довкілля. Згідно з ними літій класифікується як небезпечний відход, здатний займатися при реакції з водою. Подібний же документ штату Мен забороняє неналежне складування даних відходів. Якщо в Америці згідно з директивними

документами здійснюється практична діяльність з переробки літєвих джерел енергії, то у Європі поки що обмежуються постановами. Так, у Європейському Союзі діє директива від 22 грудня 1998 р. та 24 листопада 2003 р. про батареї та акумулятори, що містять певні небезпечні речовини. Директива вимагає від компаній, що виробляють такі батареї, закладати в їхню ціну вартість подальшої переробки та здійснювати таку переробку. Директива також вимагає розгорнути у Європі розгалужену мережу пунктів для збирання таких джерел. В Україні ж офіційних документів, які б регулювали поводження з літєвими хімічними джерелами енергії, не існує. Відомо лише, що хлорид літію входить до переліку речовин, за викиди яких встановлюється штраф. Перелік затверджений наказом № 104 Міністерства екології та природних ресурсів від 14.03.02 р. Постановою Кабінету Міністрів України № 1287 від 17.08.1998 р. було затвер-

джено перелік особливо небезпечних хімічних речовин, виготовлення та реалізація яких підлягає ліцензуванню, де серед інших є літій та його неорганічні солі. Обидва документи поки що є лише декларативними й не впливають на процеси ввезення літєвих джерел енергії та подальшу їх долю. Тобто відпрацьовані елементи викидаються у відходи, за якими ніякого відповідного контролю нема.

Прогрес з електронною технікою і в Україні має такі темпи, що завтра кожен наш громадянин буде власником кількох літєвих джерел енергії і час від часу викидатиме їх на смітник, не підозрюючи, що він тим самим активно забруднює довкілля, загрожуючи здоров'ю населення. Це яскравий приклад того, як ми, користуючись технічними винаходами з інших країн, не хочемо оцінити наслідки неконтрольованого викидання залишків, які часто містять небезпечні речовини.

1. Кузьмінський Є. В. та ін. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії.- К.: Академперіодика, 2002.- 182с.
2. Львов А. Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский образовательный журнал.— 2001.— Т. 7.— № 3.— С. 45-51.
3. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока.— М.: Энергоатомиздат, 1992.— 240с.
4. Кедринский И. А., Пашков Г. Л. Литий-ионные аккумуляторы: материалы, изделия, рынок //Химия в интересах устойчивого развития.— 2002.— № 10.— С. 711—724.

5. Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых источников тока // Успехи химии.- 2001.- Т. 71.- № 4.- С. 378-398.
6. Миклушевский В. В. Утилизация литиевых химических источников тока // Экология и промышленность России.- 2003.- № 1.-С. 23-25.
7. Тарасов В. П., Капитонов Р. С. Материаловедческие аспекты утилизации литиевых химических источников тока // Экономика и производство.— 2002.— № 3.— С. 38-41.
8. Sang-Teh Chen. Recycling Secondary Lithium Batteries // IGPA Newsletter.- 2002.- Vol. 4- № 2.- P. 103-109.

J. Sheleshko, S. Isayev

LITHIUM CURRENT SOURCES AS ENVIRONMENT POLLUTANTS

On example of lithium current sources the importance of taking into account the risk of adverse consequences of electrical products import for the environment is discussed.