Dragana V. Medić, Slađana Č. Alagić, Snežana S. Milić*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Naučni rad
ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585
UDC: 621.352+620.266.1:620.282
doi: 10.5937/zasmat1903237M

Zastita Materijala 60 (3)
237 - 244 (2019)

Toksičnost osnovnih komponenti u Li-jonskim baterijama

IZVOD

Li-jonske baterije sadrže veliki broj štetnih komponenti, čije prisustvo u životnoj sredini može izazvati neželjene posledice po zdravlje ljudi. Primenom inovacija u tehnologiji reciklaže Li-jonskih baterija može se postići značajan stepen zaštite ljudi i životne sredine uopšte. Međutim, opasnost od ekspolozije i oslobađanja toksičnih materija ne može biti isključena čak ni u slučaju primene najnovijih modernih tehnologija. U cilju blagovremenog prepoznavanja potencijalnih opasnosti, u ovom radu je opisano moguće toksikološko dejstvo najvažnijih komponenti Li-jonskih baterija, sa posebnim akcentom na upotrebljene elektrolite. Takođe, predložene su i određene mere predostrožnosti prilikom reciklažnih postupaka, a koje bi u znatnoj meri poboljšale bezbednost uposlenih lica.

Ključne reči: *Li-jonske baterije, reciklaža, toksičnost.*

1. UVOD

Prema podacima Li i sar. [1] proizvodnja litijum-jonskih (Li-jonskih) baterija u svetu je 2000. godine dostigla vrednost od oko 500 miliona ćelija, dok je u periodu 2000-2010. godine godišnja proizvodnja porasla za 800%. Povećana upotreba Li-jonskih baterija nametnula je potrebu za njihovom intenzivnom reciklažom. Predviđa se da će do 2020. godine, 13 828 tona baterija biti raspoloživo za reciklažu i to samo u zemljama Evropske unije [2]. Pri tome, treba voditi računa da se jedino pravilnim tretiranjem elektronskog otpada štiti životna sredina i ujedno smanjuje iscrpljivanje prirodnih resursa onih metala koji se u baterijama nalaze u visokim koncentracijama.

Reciklažne tehnologije koje se primenjuju pri tretmanu Li-jonskih baterija generalno se mogu podeliti na: pirometalurške, hidrometalurške i biološke metode [3]. Sa aspekata zaštite životne sredine i potrošnje energije, prednost treba dati hidrometalurškim i biološkim procesima [4]. Bez obzira na to koja od navedenih metoda se primenjuje, pre samog postupka reciklaže, neophodno je upoznati se sa strukturom baterija i toksičnošću pojedinačnih komponenti.

*Autor za korespondenciju: Dragana Medić
E-mail: dmedic@tfbor.bg.ac.rs
Rad primljen: 11. 03. 2019.
Rad korigovan: 30. 04. 2019.
Rad prihvaćen: 10. 05. 2019.
Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Li-jonske baterije se sastoje od dva interkalatna materijala koja u elektrohemijskoj ćeliji čine anodu i katodu. Anoda je uglavnom napravljena od ugljenika koji je nanešen na strujni kolektor od bakra. Na strujni kolektor od aluminijuma nanose se različiti katodni materijali kao što su: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}O_2$, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ i $LiFePO_4$. Kako ne bi došlo do kratkog spoja, katoda i anoda su međusobno odvojene poroznom membranom (separatorom). Separator je natopljen elektrolitom koji omogućava difuziju jona Li između elektroda. Većina elektrolita, koji se koriste u komercijalnim Li-jonskim baterijama, su ne-vodeni elektroliti, u kojima je Li u obliku soli Li-heksafluorofosfata ($LiPF_6$), rastvoren u organskim karbonatima, naročito u smeši etilen-karbonata sa dimetil-karbonatom, propilen-karbonatom, dietil-karbonatom i/ili etilmetil-karbonatom [5].

U ovom radu date su osnovne informacije o toksikološkim efektima pojedinačnih komponenti Li-jonskih baterija na zdravlje ljudi, sa posebnim osvrtom na toksičnost najzastupljenijih elektolita, ali i samog Li i nekih njegovih jedinjenja. Takođe su navedene i određene mere predostrožnosti koje bi trebalo sprovesti prilikom reciklaže ovih baterija kako bi rad bio što bezbedniji.

2. TOKSIČNOST LITIJUMA

Hemijski posmatrano, Li je sličan natrijumu, ali je u toksikološkom pogledu mnogo opasniji. Tako na primer, letalna doza jedinjenja Li kao što je

litijum-hlorid (LiCl), kod pacova iznosi 526-840 mg po kilogramu (kg) mase tela. Kod ljudi, 5 g LiCl može dovesti do fatalnog trovanja. U slučaju Li-karbonata, koji se često primenjuje u psihijatriji u terapeutske svrhe, smatra se da je osoba srednje zatrovana litijumom ukoliko je prisutno 10 mg/L u krvi, dok pri 15 mg/L osoba doživljava konfuziju i pogoršanje govora; pri 20 mg/L, postoji rizik od smrti. Čak i u dozama primenjenim u medicinske svrhe, zabeležena su oštećenja centralnog nervnog sistema i bubrega [6].

Inače, Li se u telu čoveka najčešće apsorbuje preko sistema organa za varenje, a iz organizma se prvenstveno izbacuje preko bubrega, nakon 24 sata. Primećeno je da joni Li sporo prolaze kroz ćelijsku membranu što može da doprinese ne samo njegovoj prolongiranoj ekskreciji, već i činjenici da je potrebno čak 6-10 dana da bi se postigao pun terapeutski odgovor kod ljudi koji se tretiraju lekovima na bazi Li. Sa druge strane, usled poremećaja rada bubrega može se javiti i ozbiljna toksičnost izazvana viškom Li koji se ne može bezbedno eliminisati iz organizma [6].

Profesionalna intoksikacija ljudi koji rade u industrijskim postrojenjima je moguća zbog visoke izloženosti radnika povišenim koncentracijama Li, mada je činjenica da takvi slučajevi ipak nisu registrovani. Interesantno je da su najčešći slučajevi toksičnog dejstva Li na organizam (usled intezivnog izlaganja njegovom dejstvu), zabeleženi u medicini i to upravo nakon otkrića njegovih psihoaktivnih svojstava. Naime, jedinjenja Li su počela da se koriste u medicinske svrhe sredinom 19. veka kao lek za mnoge bolesti; ovde treba napomenuti da su zdravstveni radnici bili svesni potencijalne toksičnosti Li. Tako je, zbog preterane upotrebe medikamenata na bazi Li u Americi u jednom trenutku, 1949. godine, bilo zabranjeno njihovo korišćenje. Tek 1970. godine, nakon odobrenja Uprave za hranu i lekove (Food and Drug Administration), ovi medikamenti su bili vraćeni u upotrebu i to za lečenje maničnodepresivnih poremećaja [6]. U današnjoj medicini, Li se prvenstveno koristi za lečenje bipolarnih poremećaja [7]. Praktično, može se reći da je Li jedinstven po tome što predstavlja pravi prototip stabilizatora raspoloženja - ima veliku efikasnost u tretmanu i prevenciji kako depresivne, tako i manijakalne faze bipolarnog poremećaja (njegov antimanijakalni efekat je više izražen nego antidepresivni). Međutim, pored raznolike i dokazane delotvornosti, Li ipak ispoljava problematične kliničke nuspojave sa veoma uskim terapijskim prozorom (raspon podnošljivosti), što predstavlja opasnost od predoziranja. Čak i redovna i pravilna upotreba može dovesti do ozbiljnih posledica, počev od gojenja, bubrežne insuficijencije, dijabetesa, do uvećanja štitaste žlezde i hipotireoze [8].

U isto vreme, studije rađene sa LiCl pokazale su da Li ima veliki potencijal kao najnovija terapija za lečenje Parkinsonove bolesti (mada sve ovo zahteva dalja istraživanja). Ova bolest je hronična i progresivna neurodegenerativna bolest, koja se ispoljava na psihomotornom planu sa sledećim simptomima: tremor, akinezija, karakteristična ukočenost lica i hronična iscrpljenost, obično praćena psihičkim poremećajima, često depresijom i hipohondrijom [9]. Antioksidativna aktivnost Li takođe ide u prilog istraživanjima koja se bave vezom između Li i Parkinsonove bolesti. U teoriji, antioksidanti mogu da uspore napredovanje ove bolesti sprečavajući oštećenje neurona izazvano dejstvom slobodnih radikala [10].

Iako ne postoje dokazi o kancerogenosti Li, smatra se da u odnosu na ovaj elemenat treba zadržati izuzetnu opreznost, jer ima naznaka da poseduje izvesna mutagena i teratogena svojstva [6].

Zbog navedenih potencijalnih opasnosti, Američka konferencija industrijskih higijeničara (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH, 1992) predložila je ograničenje profesionalne izloženosti za opasno jedinjenje Li, litijum-hidrid (LiH) od 25 μg/m^3 prilikom udisanja prašine, ili isparenja za normalno radno vreme od 8 h, u toku 40 radnih časova nedeljno (praktično, vreme tokom kojeg radnici mogu više puta biti izloženi dejstvu LiH bez neželjenih efekata, eng., TLV-TWA, time weighted average concentrations). Ista ograničenja izloženosti za LiH navedena su i u drugim izvorima. Prema propisima Australije (Australian Capital Territory Environment Protection Regulation), Li je označen kao zagađujuća materija koja može oštetiti životnu sredinu kada se nađe u vodi za navodnjavanje poljoprivrednih kultura. Koncentracija Li u takvim vodama treba da bude manja, ili jednaka vrednosti od 2,5 mg/L [6].

Iako je jasno da se ne radi o elementu koji bi se mogao svrstati u tipične esencijalne elemente za čoveka, ipak se smatra da Li ima neke specifične uloge u metabolizmu (njegov ukupan sadržaj u telu čoveka uobičajeno iznosi oko 7 mg) [6]. Tako na primer, Li reguliše nivo serotonina u organizmu, pa smanjen unos ovog elementa može dovesti do promene u ponašanju čoveka. Schrauzer i sar. [11] su u svom radu naveli studiju koju su sproveli Dawison i sar. (1991), a u kojoj je bila praćena povezanost stepena hospitalizacije pacijenata u mentalnoj bolnici i broj ubistava sa koncentracijom Li u uzorcima česmenske vode i u uzorcima urina (uzetih iz 24 okruga države Teksas). Dobijeni rezultati ukazali su da se kao posledica smanjenog unosa Li, mogu javiti brojne psihoze, neuroze,

poremećaji ličnosti, pa čak i šizofrenija. Nedostatak Li u organizmu može biti i posledica određenih bolesti.

U Američkim propisima, preporučen dnevni unos za odraslu osobu od 70 kg iznosi 1,0 mg Li/dan, što odgovara 14,3 μg/kg mase tela, a što ne može da se postigne samo putem ishrane. Glavni izvor Li u hrani su žitarice i povrće (0,5-3,4 mg Li/kg hrane), mlečni proizvodi (0,50 mg Li/kg hrane) i meso (0,012 mg Li/kg hrane). U Americi je takođe nađeno da realan prosečan dnevni unos Li kod odrasle osobe koja ima 70 kg iznosi između 0,65 i 3,1 mg/dan, dok širi pregled literature o unosu Li putem hrane ukazuje da je minimalna (fiziološka) potreba odraslog čoveka za litijumom manja od 0,1 mg/dan [6].

3. TOKSIČNOST OSNOVNIH KOMPONENTI U Li-JONSKIM BATERIJAMA

3.1. Toksičnost rastvarača

Lebedeva i Boon-Brett [12] su izradili identifikaciju opasnosti za 24 rastvarača koji se trenutno koriste u Li-jonskim baterijama. Identifikacija opasnosti je bila urađena prema Direktivi o opasnim supstancama (67/548/EEC) i Uredbi o klasifikaciji, obeležavanju i pakovanju opasnih supstanci ((EC) 1272/2008), koje usklađuju Sistem Evropske Unije za klasifikaciju, obeležavanje i pakovanje hemijskih supstanci i smeša sa Globalnim Harmonizovanim Sistemom (engl. Globally Harmonized System - GHS) [12]. Dokument GHS, tzv. „Ljubičasta knjiga“, ne predstavlja ni propis, ni standard, već globalni sporazum kojim je ustanovljena usaglašena klasifikacija hemikalija, komunikacija opasnosti kao i objašnjenje za njihovu primenu [13]. Na osnovu urađene klasifikacije opasnosti može se videti da, pored toga što su zapaljivi, mnogi rastvarači su toksični i iritantni [12].

Za rastvarače navedene u Tabeli 1 date su i vrednosti za Kriterijume akcija zaštite (engl. Protective Action Criteria - PACs). Ovi kriterijumi se mogu koristiti za procenu ozbiljnosti situacije, za predviđanje mogućih ishoda, kao i za odlučivanje o tome koje mere predostrožnosti treba preduzeti kako bi se izbegle neželjene posledice po zdravlje ljudi. Postoje tri nivoa PAC vrednosti, pri čemu svaka naredna vrednost ukazuje na teže posledice [14]:

- PAC-1: Blagi, prolazni efekti po zdravlje ljudi,
- PAC-2: Nepovratne i druge ozbiljne posledice po zdravlje ljudi koje mogu uticati na sposobnost preduzimanja zaštitnih aktivnosti,
- PAC-3: Posledice koje mogu dovesti do smrtnog ishoda.

Na osnovu PAC vrednosti, datim u Tabeli 1, može se zaključiti da postoje značajne razlike među rastvaračima u pogledu njihove toksičnosti. Na primer, za rastvarače kao što su: 1,2-dimetoksietan, dietil-karbonat, propilen-karbonat i γ–butirolakton, PAC-2 vrednosti su u opsegu od nekoliko mg/m^3, što ukazuje na njihovu visoku toksičnost, dok su za druge rastvarače (metil-formijat, etil-acetat i tetrahidrofuran) te vrednosti znatno više. Prilikom razmatranja toksičnosti rastvarača treba uzeti u obzir i njihovu isparljivost, jer sa porastom isparljivosti obično raste i njihova toksičnost [12].

Tabela 1. Klasifikacija opasnosti i referentne vrednosti akutne izloženosti za rastvarače za elektrolite savremenih Li-jonskih baterija [12]

Table 1 Hazard classification and acute exposure reference values for solvents for contemporary Li ion battery electrolytes [12]

Rastvarač	Identifikacija opasnosti	Vrednosti za PAC*
Estri		
Karbonati		
1. Dimetil-karbonat (DMC) CAS # 616-38-6	Zapaljivo	PAC-1: 39 mg m^{-3} (11 ppm) PAC-2: 430 mg m^{-3} (120 ppm) PAC-3: 2600 mg m^{-3} (700 ppm)
2. Etil-metil-karbonat (EMC) CAS # 623-53-0	Zapaljivo Iritantno	PAC vrednost nije dostupna
3. Dietil-karbonat (DEC) CAS # 105-58-8	Zapaljivo	PAC-1: 2 mg m^{-3} (0,42 ppm) PAC-2: 22 mg m^{-3} (4,6 ppm) PAC-3: 340 mg m^{-3} (70 ppm)
4. Propilen-karbonat (PC) CAS # 108-32-7	Iritantno	PAC-1: 3,3 mg m^{-3} PAC-2: 37 mg m^{-3} PAC-3: 220 mg m^{-3}
5. Etilen-karbonat (EC) CAS # 96-49-1	Iritantno	PAC-1: 30 mg m^{-3} PAC-2: 330 mg m^{-3} PAC-3: 2000 mg m^{-3}

Laktoni		
6. γ-Butirolakton (γ-BL) CAS # 96-48-0	Štetno	PAC-1: 0,37 mg m^{-3} PAC-2: 4,1 mg m^{-3} PAC-3: 310 mg m^{-3}
7. γ-Valerolakton (γ-VL) CAS # 108-29-2		PAC vrednost nije dostupna
8. N-metiloksazolidon (NMO) CAS # 19836-78-3	Nije klasifikovano	PAC vrednost nije dostupna
Ostali estri		
9. Metil-formijat (MF) CAS # 107-31-3	Ekstremno zapaljivo Štetno	PAC-1: 370 mg m^{-3} (150 ppm) PAC-2: 2000 mg m^{-3} (830 ppm) PAC-3: 12000 mg m^{-3} (5000 ppm)
10. Metil-acetat (MA) CAS # 79-20-9	Zapaljivo Iritantno	PAC-1: 760 mg m^{-3} (250 ppm) PAC-2: 760 mg m^{-3} (250 ppm) PAC-3: 30000 mg m^{-3} (10000 ppm)
11. Etil-acetat (EA) CAS # 141-78-6	Zapaljivo Iritantno	PAC-1: 1400 mg m^{-3} (400 ppm) PAC-2: 1400 mg m^{-3} (400 ppm) PAC-3: 36000 mg m^{-3} (10000 ppm)
12. n-Propil-acetat CAS # 109-60-4	Zapaljivo Iritantno	PAC-1: 1000 mg m^{-3} (250 ppm) PAC-2: 1000 mg m^{-3} (250 ppm) PAC-3: 33000 mg m^{-3} (8000 ppm)
13. Metil-butirat (MB) CAS # 623-42-7	Zapaljivo Iritantno	PAC vrednost nije dostupna
14. Etil-butirat (EB) CAS # 105-54-4	Zapaljivo Iritantno	PAC vrednost nije dostupna
Etri		
15. Dimetoksimetan (DMM) CAS # 109-87-5	Zapaljivo Iritantno	PAC-1: 3100 mg m^{-3} (1000 ppm) PAC-2: 3100 mg m^{-3} (1000 ppm) PAC-3: 47000 mg m^{-3} (15000 ppm)
16. 1,2-Dimetoksietan (DME) CAS # 110-71-4	Zapaljivo Toksično	PAC-1: 2 mg m^{-3} (0,54 ppm) PAC-2: 22 mg m^{-3} (5,9 ppm) PAC-3: 280 mg m^{-3} (76 ppm)
17. 1,2-Dietoksietan (DEE) CAS # 629-14-1	Zapaljivo Toksično	PAC vrednost nije dostupna
18. Tetrahidrofuran (THF) CAS # 109-99-9	Zapaljivo Štetno	PAC-1_E: 290 mg m^{-3} (100 ppm) PAC-2_E: 1500 mg m^{-3} (500 ppm) PAC-3_E: 15000 mg m^{-3} (5000 ppm)

19. 2-Metil-Tetrahidrofuran (2-Me-THF) CAS # 96-47-9	Zapaljivo Iritantno	PAC-1: 14 mg m^{-3} (4 ppm) PAC-2: 160 mg m^{-3} (44 ppm) PAC-3: 930 mg m^{-3} (260 ppm)
20. 1,3-Dioksolan CAS # 646-06-0	Zapaljivo	PAC-1: 61 mg m^{-3} (20 ppm) PAC-2: 210 mg m^{-3} (69 ppm) PAC-3: 910 mg m^{-3} (300 ppm)
21. 4-Metil-1,3-Dioksolan (4-Me-1,3-DL) CAS # 1072-47-5	Zapaljivo	PAC vrednost nije dostupna
22. 2-Metil-1,3-Dioksolan (2-Me-1,3-DL) CAS # 497-26-7	Zapaljivo Iritantno	PAC vrednost nije dostupna
Drugi rastvarači		
23. Acetonitril (AN) CAS # 75-05-8	Zapaljivo Štetno	$PAC\text{-}1_A$: 22 mg m^{-3} (13 ppm) $PAC\text{-}2_A$: 540 mg m^{-3} (320 ppm) $PAC\text{-}3_A$: 1100 mg m^{-3} (670 ppm)
24. Tetrametilen-sulfon (TMSO) CAS # 126-33-0	Štetno	PAC-1: 1,3 mg m^{-3} PAC-2: 12 mg m^{-3} PAC-3: 12 mg m^{-3}

*Sabskripti A i E označavaju specifične kriterijume na osnovu kojih su obračunate PAC vrednosti

3.2 Toksičnost soli litijuma

Najčešće korišćena so rastvorena u organskom rastvaraču u Li-jonskim baterijama je $LiPF_6$. Pored $LiPF_6$ koriste se i druge soli Li ($LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ i $LiN(SO_2F)_2$). Osnovne karakteristike navedenih soli date su u Tabeli 2 [15].

Tabela 2. Karakteristike najčešće korišćenih soli u Li-jonskim baterijama [15]

Table 2. Properties of the most important conducting salts used in Li ion batteries [15]

Vrsta soli	Temperatura razlaganja u rastvaraču [°C]	Karakteristike
$LiClO_4$	>100	Ne podleže hidrolizi; Ne dolazi do formiranja HF; Ekspolozivna.
$LiAsF_6$	>100	Formira čvrst omotač oko elektrode. Formira toksične degradacione produkte.
$LiBF_4$	>100	Jaka Luisova baza. Razlaže se i formira HF.
$LiPF_6$	>70	Veoma sklona procesu hidrolize.
$LiCF_3SO_3$	>100	/
$LiN(SO_2F)_2$	>100	Ne dolazi do hidrolize, ni do formiranja HF. Skup proces proizvodnje.

U prisustvu vode ili vlage iz vazduha, $LiPF_6$ podleže hidrolizi (Tabela 2) prema sledećim reakcijama [16]:

$$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5 \quad (1)$$

$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF \quad (2)$$

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3 + 2HF \quad (3)$$

PF_5 je jaka Luisova kiselina koja može da „otvori" prsten cikličnih organskih karbonata ili da „napadne" karbonilne atome kiseonika kod linearnih karbonata zbog veće gustine elektrona u ovim vezama. Usled reakcije PF_5 sa vodom iz elektrolita dolazi do formiranja HF što omogućuje dalje razlaganje rastvarača i stvaranje gasa. Kao produkt razlaganja rastvarača nastaje veliki broj gasova kao što su: CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_5F. Detaljno objašnjenje procesa razlaganja rastvarača je veoma kompleksno zbog mogućih varijacija u solima i mešavini elektrolita koje se koriste u Li-jonskim ćelijama i zbog reakcija sa elektrodnim materijalima [17].

Poznato je da je HF veoma opasno i korozivno jedinjenje, bilo da se nalazi u obliku gasa ili vodenog rastvora. Toksičnost HF je takva, da prag akutne inhalacione toksičnosti dostiže vrednosti od samo nekoliko ppm (Tabela 3) [6]. Za razliku od HF, ne postoje dostupni podaci o toksičnosti reaktivnog intermedijera POF_3. Sudeći po analogiji toksičnosti $POCl_3$/HCl, POF_3 može da bude i toksičniji od HF [16].

Tabela 3. Identifikacija opasnosti i referentne vrednosti akutne izloženosti za HF [12]

Table 3 Hazard classification and acute exposure reference values for HF [12]

Ime jedinjenja	Identifikacija opasnosti	Vrednosti za PAC
Fluorovodonik (HF) CAS# 7664-39-3	Toksično Korozivno	PAC-1_A: 1 ppm (0,82 mg m^{-3}) PAC-2_A: 24 ppm (20 mg m^{-3}) PAC-3_A: 44 ppm (36 mg m^{-3})

*Sabskript A označava specifični kriterijum na osnovu kojeg je obračunata PAC vrednost

3.3 Toksičnost katodnog materijala

Kao što je istaknuto u uvodnom delu rada, u Li-jonskim baterijama pozitivna elektroda je uobičajeno izrađena od neorganskih interkalatnih jedinjenja Li: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}O_2$, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ i $LiFePO_4$. Produkti termalnog razlaganja složenih, mešovitih metalnih oksida poput $LiNi_{0,8}Co_{0,15}O_2$ i $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ mogu se razlikovati od produkata razlaganja metalnih oksida jednostavnijeg sastava ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$). Usled mogućnosti obrazovanja velikog broja različitih reakcionih produkata, otežano je razmatranje toksičnosti ovih jedinjenja [18].

Što se tiče reaktivnosti čistih metalnih oksida, uočena je njihova stabilnost u prisustvu vlage iz vazduha. Kao produkt razlaganja $LiMn_2O_4$ i $LiNiO_2$ mogu se formirati jake baze, dok se prilikom razlaganja $LiCoO_2$ mogu nagraditi štetni oksidi kobalta [18].

U Tabeli 4, izvršena je klasifikacija toksičnosti $LiCoO_2$ na osnovu fizioloških efekata kod ljudi.

Tabela 4. Toksičnost $LiCoO_2$ na osnovu fizioloških efekata kod ljudi [19]

Table 4. Toxicity of $LiCoO_2$ according to physiological effects in humans [19]

Katodni materijal	Potencijalni efekti na zdravlje ljudi	
$LiCoO_2$	Kontakt sa očima:	Prouzrokuje iritaciju
	Kontakt sa kožom:	Iritira kožu i sluzokožu
	Ingestija:	Može da prouzrokije iritaciju
	Inhalacija:	Može da prouzrokuje iritaciju
	Hronični efekti:	Eksperimentalno je utvrđeno da kobalt može da izazove karcionom vezivnog tkiva i pluća. Prema Američkoj konferenciji državnih higijeničara za industriju (engl. American Conference of Governmental Industrial Hygienists - ACGIH) kobalt i njegova neorganska jedinjenja su klasifikovana kao kancerogena za životinje. U slučaju ingestije dolazi do upale ustiju, jednjaka i stomaka. Udisanjem prašine i dima može doći do iritacije respirativnog trakta, otežanog disanja i kašlja. Može se javiti mučnina, crvenilo u licu i zujanje u ušima. Hronično unošenje može izazvati perikardni izliv, policitemiju, srčane smetnje, povraćanje, grčeve i uvećanje tiroidne žlezde. Visoke koncentracije jedinjenja litijuma mogu dovesti do povraćanja, dijareje, ataksije, iritacije creva, oštećenja bubrega, depresije, sniženja krvnog pritiska. Uticaj na nervni sistem se može manifestovati kroz nejasan govor, zamućen vid, vrtoglavicu, gubitak čula, grčenje i ukočenost. Hronični unos može uzrokovati neuromuskularne efekte kao što su: drhtavica, ataksija, slabost i hiperaktivne reflekse. Litijum može izazvati oštećenje bubrega, gastrointestinalni poremećaj, umor, dehidrataciju, gubitak težine, dermatološke probleme i oštećenje tiroidne žlezde. Joni litijuma pokazali su teratogene efekte kod pacova i miševa.
	Kancerogenost:	Klasifikacija kancerogenosti prema Međunarodnoj organizaciji za istraživanje raka (engl. International Agency for Research on Cancer - IARC): Moguće kancerogen za ljude (nedovoljno dokaza za ljude i odsustvo dovoljnih dokaza kod eksperimentalnih životinja), praktično, IARC-2B

4. OSNOVNE MERE PREDOSTROŽNOSTI PRILIKOM RECIKLAŽE LI-JONSKIH BATERIJA

Hidrometalurški proces reciklaže katodnog materijala iz istrošenih Li-jonskih baterija sastoji se od sledećih koraka: pražnjenje i rastavljanje baterija, odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije, luženje i valorizacija metala [5].

Kako ne bi došlo do eksplozije, usled reakcije Li sa vazduhom, pre procesa rastavljanja baterija neophodno je izvršiti njihovo pražnjenje. Najčešće korišćeni postupci pražnjenja Li-jonskih baterija podrazumevaju njihovo uranjanje u zasićene rastvore NaCl i Na_2SO_4. Treba voditi računa o koncentraciji izabranog elektrolita. Visoka koncentracija vodenog rastvora soli, naročito NaCl, može

dovesti do nagrizanja kućišta baterija i do oslobađanja HF po reakciji (3) [5, 20]. Jedno od mogućih rešenja za bezbedno pražnjenje baterija je pražnjenje posredstvom otporne žice od 5,5 Ω [21].

Nakon pražnjenja baterija, sledi proces rastavljanja na pojedinačne komponente. Dorella i Mansur [22] su opisali određene mere predostrožnosti koje treba sprovesti tokom ručnog rastavljanja baterija. Za uklanjanje plastičnog omotača baterije trebalo bi koristiti mali nož, ili odvijač. Pre uklanjanja metalnog omotača, bateriju treba potopiti u tečni azot u trajanju od 4 min i stisnuti stegom, a potom, metalni omotač iseći brusilicom; krajeve metalnog omotača prvo ukloniti pomoću klešta, a onda napraviti uzdužni rez na bateriji kako bi se pristupilo pojedinačnim komponentama. Katodni i anodni materijal ručno odvojiti i sušiti 24 h na tempearaturi od 60°C. Kako bi rad bio bezbedan, sve korake prilikom rastavljanja baterije je neophodno sprovoditi uz korišćenje naočara, rukavica i gas maske.

Efikasnost procesa valorizacije vrednih komponenti iz Li-jonskih baterija u velikoj meri zavisi od izabranog postupka za odvajanje katodnog materijala od aluminijumskog kolektora. U dosadašnjoj praksi su korišćene sledeće metode: mehanička separacija, termički proces, proces rastvaranja u odgovarajućem rastvaraču i mehanohemijski metod. Zbog jednostavnosti primene, među nabrojanim tretmanima, najzastupljeniji je termički proces. Međutim, tokom termičkog procesa dolazi do razlaganja organskih jedinjenja kao što je polivinilidenfluorid (PVDF), pri čemu se formiraju toksični i opasni gasovi (HF i gasovi kontaminirani teškim metalima). Stoga, za sprovođenje termičkog tretmana trebalo bi obezbediti sistem koji se sastoji od: hladnjaka, kondenzacijske komore, ugljeničnog i vrećastog filtera, kao i postrojenja za preradu i odlaganje gasova [20].

Konačno, treba pomenuti da se u procesu luženja katodnog materijala, kao agens za luženje koriste kako neorganske, tako i organske kiseline. Upotrebom neorganskih kiselina dolazi do emisije SO_3, Cl_2 i NO_x koji nanose štetu životnoj sredini i ugrožavaju zdravlje ljudi. Iz ovih razloga, prednost treba dati organskim kiselinama uz dodatak vodonik-peroksida (H_2O_2). Umesto H_2O_2, u svojstvu redukujućeg sredstva se mogu koristiti i natrijum-hidrogensulfit, askorbinska kiselina i glukoza [23].

5. ZAKLJUČAK

Kako bi se preveniralo zagađenje životne sredine i kako bi se izbegle štetne posledice po zdravlje ljudi, danas se nastoji da se obezbedi primena takozvanih najboljih dostupnih tehnika za reciklažu Li-jonskih baterija koje predstavljaju jedan od najznačajnijih antropogenih izvora Li. Osim toga, valorizacijom Li iz istrošenih Li-jonskih baterija, čuvaju se prirodne zalihe ovog metala koje se svakodnevnim korišćenjem sve više iscrpljuju.

Međutim, iako je potreba za reciklažom Li-jonskih baterija krajnje opravdana, bezbednost zaposlenih tokom tretmana elektronskog otpada može biti ozbiljno ugrožena, a postoji mogućnost i dodatnog, neželjenog zagađenja u neposrednom, ili širem okruženju. Stoga je, pre sprovođenja procesa reciklaže, neophodno upoznavanje sa toksičnim svojstvima svih pojedinačnih komponenti Li-jonskih baterija kao i preduzimanje odgovarajućih mera u cilju podizanja nivoa zaštite ljudi i životne sredine. U tom smislu, podaci izneti u ovom radu ukazuju da sve komponente Li-jonskih baterija mogu predstavljati potencijalnu opasnost, pri čemu naročitu pažnju treba obratiti na upotrebljene elektrolite koji u kombinaciji sa prisutnim materijalima na bazi Li, prilikom reciklažnih postupaka, mogu dovesti do formiranja ekstremno toksičnih, iritantnih, ali i zapaljivih produkata.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekti br. 172031 i 46010).

6. LITERATURA

[1] L. Li, E. Fan, Y. Guan, X. Zhang, Q. Xue, L. Wei, F. Wu, R. Chen (2017) Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system, ACS Sustainable Chemistry &Engineering, 5, 5224–5233.

[2] L. Li, Y. Bian, X. Zhang, Y. Guan, E. Fan, F. Wu, R. Chen (2018) Process for recycling mixed cathode materials from spent lithium-ionmbatteries and kinetics of leaching, Waste Management, 71, 362–371.

[3] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang, Z. Sun (2017) Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-ion Battery–Closed-loop Process, Environmental Science &Technology, 51,1662–1669.

[4] X. Chen, H. Ma, C. Luo, T. Zhou (2017) Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid, Journal of Hazardous Materials, 326, 77–86.

[5] D. Medić, M. Dimitrijević, B. Spalović, S. Milić, I. Đorđević (2018) Reciklaža katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija, Zastita Materijala, 59, 347–366.

[6] H. Aral, A. Vecchio-Sadus (2008) Toxicity of lithium to humans and the environment–A literature review, Ecotoxicology and Environmental Safety, 70, 349–356.

[7] L. S. Richman, A. L. Dzierba, K. A. Connolly, P. A. Bryan, S. Chandra (2015) Artificial Lithium Toxicity:

A Case Report and Review of the Literature. Journal of Pharmacy Practice, 28, 479–481.

[8] A. Can, T. G. Schulze, T. D. Gould (2014) Molecular actions and clinical pharmacogenetics of lithium therapy, Pharmacology, Biochemistry and Behavior, 123, 3–16.

[9] L. Hou, N. Xiong, L. Liu, J. Huang, C. Han, G. Zhang, J. Li, X. Xu, Z. Lin, T. Wang (2015) Lithium protects dopaminergic cells from rotenone toxicity via autophagy enhancement,BMC Neurosci, 16, 1–10.

[10] T. M. Vo, P. Perry, M. Ellerby, K. Bohner (2015) Is lithium a neuroprotective agent? Annals of clinical psychiatry, 27, 49–54.

[11] G. N. Schrauzer (2002) Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality, The Journal of the American College of Nutrition, 21, 14–21.

[12] N. Lebedeva, L. Boon-Brett (2016) Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components, Journal of The Electrochemical Society, 163, A821–A830.

[13] GHS u praksi (SERBIAN CHEMICALS MANAGEMENT), http://www.ekologija.gov.rs/wp-content/uploads/hemikalije/GHS_u_praksi_final_za_minpolj.pdf, 01.05.2019.

[14] Government of Alberta. (2017) Protective Action Criteria: Review Summary. Environmental Public Health Science Unit, Health Protection Branch, Public Health and Compliance Division, Alberta Health. Edmonton, Alberta.

[15] E. Rosenberg, C. Kanakaki, A. Amon, I. Gocheva, A. Trifonova (2017) Understanding the degradation processes of the electrolyte of lithium ion batteries by chromatographic analysis, Bulgarian Chemical Communications, 49, 242–253.

[16] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B-E. Mellander (2017) Toxic fuoride gas emissions from lithium-ion battery fires, Scientific Reports, 7, 1–13.

[17] E. P. Roth, C. J. Orendorff (2012) How Electrolytes Influence Battery Safety, The Electrochemical Society Interface, 21, 45–49.

[18] NREL, 1995, National Renewable Energy Laboratory: Current Status of Environmental, Health, and Safety Issues of Lithium Ion Electric Vehicle Batteries. L.J.Vimerstedt, S.Ring, C.J. Hammel

[19] https://www.ltschem.com/msds/$LiCoO_2$.pdf, 21.02.2019.

[20] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun (2018) A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, ACS Sustainable Chemistry &Engineering, 6, 1504–1521.

[21] D. Medić, B. Spalović, M. Dimitrijević, I. Đorđević, U. Stamenković (2017) Pretreatment cathode material from spent Li-ion batteries. Recycling Technologies and Sustainable Development, 13–15 September, Bor, Serbia, University of Belgrade - Tehnical Faculty in Bor, 135–141.

[22] G. Dorella, M. B. Mansur (2007) A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, Journal of Power Sources, 170, 210–215.

[23] Q. Meng, Y. Zhang, P. Dong (2017) Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries, Waste Management, 64, 214-218.

ABSTRACT

TOXICITY OF BASIC COMPONENENTS IN LI-ION BATTERIES

Lithium-ion batteries are constituted of many harmful components; the presence of these components in the environment may negatively affect human health. The application of innovations in Li-ion batteries recycling technologies, contributes to the protection of humans and the complete environment in a significant degree. However, the hazard from explosions or toxic matter emissions cannot be excluded even in the case of the application of modern technologies. In terms of recognizing the potential hazards, this paper describes possible toxic effects of the most important components of Li-ion batteries, with special accent on used electrolytes. Also, in terms of improving the employee's safety, this paper suggests certain protective measures during the recycling procedures.

Keywords: *Li-ion batteries, recycling, toxicity.*

Scientific paper
Paper received: 11. 03. 2019.
Paper corrected: 30. 04. 2019.
Paper accepted: 10. 05. 2019.
Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal

© 2019 Authors. Published by Engineering Society for Corrosion. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)