

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 246778 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442384**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.02 BUP 14/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.03 WUP 09/2025**

(51) MKP:

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 15/00** (2006.01)

**H01M 10/54** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ELEMENTAL STRATEGIC METALS SPÓŁKA  
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,  
Grodzisk Mazowiecki, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA SOBIANOWSKA-TUREK,  
Oława, PL  
MICHAŁ ZYGMUNT, Zabierzów, PL  
PRZEMYSŁAW ŁOŚ, Żurawice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Mariusz Kondrat, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób prowadzenia procesu odzysku miedzi (Cu) z roztworów elektrolitów otrzymanych  
w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy**

**PL 246778 B1**

## Opis wynalazku

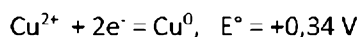
Przedmiotem wynalazku jest nowa metoda rozdzielenia i/lub selektywnego odzysku Cu w formie metalicznej z roztworu elektrolitu przemysłowego zawierającego jony miedzi, niklu i kobaltu oraz innych metali, a zwłaszcza roztworu wodnego otrzymanego w procesie hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych i/lub odpadowych chemicznych źródeł energii litowo-jonowych (ogniw Li-ion) różnego rodzaju i typu. Roztwór elektrolitu zawierający jony metali jest otrzymywany na drodze kwaśnego redukcijnego ługowania mas bateryjnych uzyskanych po ich przerobie mechanicznym umożliwiającym odzysk metali z otrzymanych roztworów elektrolitów zawierających wartościowe składniki takie jak jony metali miedzi (Cu), niklu (Ni), kobaltu (Co), manganu i litu.

W opisie patentowym pod tytułem „Sposób prowadzenia procesu dwustopniowego ługowania mas bateryjnych” (Zgłoszenie oznaczono numerem: P.440688) przedstawione zostały obecnie stosowane w warunkach przemysłowych technologie odzysku wartościowych składników. Z tych danych wynika, że żadne z opisanych komercyjnych rozwiązań technologicznych nie wykorzystuje do odzysku metalicznej miedzi (Cu) jednostkowego procesu elektrowydzielania.

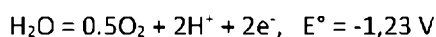
W opisie patentowym pod tytułem „Sposób prowadzenia procesu dwustopniowego ługowania mas bateryjnych” (Zgłoszenie oznaczono numerem: P.440688) przedstawione zostały również dane literaturowe wykazujące, że nie ma obecnie w warunkach eksploatacji komercyjnej standardowej technologii recyklingu zużytych ogniw litowo-jonowych, a sam proces charakteryzuje się dużą zmiennością wsadu baterii i akumulatorów litowo-jonowych z uwagi na ich różne typy, budowę i skład chemiczny, a zastosowane technologie recyklingu muszą wykazywać się efektywnością w szerokim zakresie parametrów tych surowców wtórnych. W niniejszym opisie przedstawione zostały wyniki dla procesu recyklingu mas bateryjnych o zmiennym składzie. Przykładowy skład masy bateryjnej według zgłoszenia patentowego P.440688 „Sposób prowadzenia procesu dwustopniowego ługowania mas bateryjnych” jest następujący: 39,20% C, 27,00% Co, 2,66% Ni, 3,79% Li, 1,37% Cu, 1,51% Mn, 0,34% Fe, 2,02% F, 0,84% P, 1,35% Al oraz nadmiar czynnika ługującego, którym najczęściej jest kwas siarkowy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Stężenie jonów miedzi w takim roztworze zmienia się od 1% wagowego do 3% wagowych. Rozdzielenie jonów miedzi od pozostałych wartościowych jonów metali znajdujących się w roztworze jest warunkiem koniecznym do otrzymania w procesie recyklingu baterii litowo-jonowych wysokiej czystości metalicznego niklu i kobaltu lub ich soli oraz tlenku manganu(IV).

Według publikacji The recovery of metals as high value powders and nanopowders from industrial wastewaters using potential-controlled electrolysis S. Luchcińskiej, J. Lacha, K. Wróbel, A. Łukomska, P. Łoś opublikowanej 16 sierpnia 2022 w International Journal of Environmental Science and Technology, jako jedną z najbardziej popularnych metod recyklingu metali, w tym miedzi wymieniono elektrowydzielanie metali. Według Autorów publikacji główne zalety metod elektrochemicznych to niskie obciążenie środowiskowe, zwłaszcza w przypadku zastosowania odnawialnych źródeł energii elektrycznej oraz możliwości odzysku metali z niewielkim lub bardzo ograniczonym zastosowaniem odczynników chemicznych. Ponadto procesy elektrochemiczne można prowadzić z dużą efektywnością (najczęściej w roztworach wodnych) w niskich temperaturach i pod ciśnieniem atmosferycznym. Te cechy metod elektrochemicznych powodują, że są to metody charakteryzujące się niskimi kosztami i prostotą we wdrożeniu i kontroli tych procesów w skali przemysłowej.

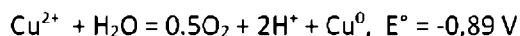
Stan wiedzy dotyczący procesu przemysłowego elektrowydzielania miedzi przedstawiony został w publikacji Extractive Metallurgy of Copper, M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W.G. Davenport. Według tego źródła elektrowydzielanie miedzi prowadzi się w elektrolitach przemysłowych w następujących warunkach: zawartości głównych składników: kwas siarkowy(VI): od 150 g/l do 190 g/l, jony miedzi: od 45 g/l do 55 g/l, temperaturze od 45°C do 55°C, w warunkach galwanostatycznych czyli kontroli prądu, stosując najczęściej stały prąd i katodowe gęstości prądowe od 230 A/m<sup>2</sup> do 400 A/m<sup>2</sup>. W tych warunkach potencjał wanny elektrolitycznej zmienia się od 1,8 V do 2,15 V. Zużycie energii w przemysłowym procesie elektrowydzielania miedzi wynosi od 1800 kWh/t do 2500 kWh/t, przy wydajności prądowej od 89% do 95%. W czasie procesu elektrowydzielania miedzi na katodzie stalowej zachodzi następująca reakcja:



Natomiast na stopowej ołowianej anodzie zachodzi reakcja wydzielania tlenu:



czyli reakcja sumaryczna procesu elektrowydzielania miedzi to:



Jak wynika z powyższych reakcji produktami elektrowydzielania miedzi są na katodzie miedź wysokiej czystości, a na anodzie tlen oraz kwas siarkowy(VI). Według cytowanej powyżej publikacji głównymi kierunkami rozwojowymi procesu elektrowydzielania miedzi jest poprawa efektywności energetycznej oraz otrzymanie wysokiej czystości miedzi przy jak najwyższej katodowej gęstości prądu. Te cele rozwojowe metody mogą zostać osiągnięte w wyniku zastosowania anod tytanowych typu MMO pokrytych tlenkami metali szlachetnych np. irydu, w wyniku czego obniża się nadpotencjały reakcji wydzielania tlenu, poprzez zastosowanie pulsów zmiennoprądowych czy też poprawę kontroli procesu.

Zastosowanie metody elektrowydzielania miedzi do rozdzielania miedzi od pozostałych wartościowych składników roztworu po ługowaniu kwaśnym mas bateryjnych ma tę zaletę, że taki proces może być zastosowany w skali przemysłowej stosując instalacje takie jakie są już od kilkadziesiąt lat eksploatowane w elektrometalurgii miedzi. Istotne jest też to, że zarówno elektrolit stosowany w procesie przemysłowym elektrowydzielania miedzi jak i elektrolit otrzymany w wyniku ługowania mas bateryjnych jest elektrolitem kwaśnym siarczanowym. Natomiast pozostałe składniki elektrolitu są w obu procesach różne. Ponadto stężenie jonów miedzi w elektrolicie otrzymanym w wyniku procesu ługowania masy bateryjnej jest dużo niższe niż w procesie przemysłowego elektrowydzielania miedzi. W celu prowadzenia efektywnego technologicznie i ekonomicznie procesu odzysku miedzi i odmiedziowania elektrolitów odpadowych oraz elektrolitu z procesu ługowania mas bateryjnych konieczne jest więc zastosowanie innowacyjnych metod wychodzących poza powszechnie stosowaną elektrolizę galwanostatyczną. Dużą ilość badań elektrowydzielania miedzi przeprowadzono na przykład metodami elektrolizy ze stałym potencjałem, która jest też czasem nazywana elektrolizą z kontrolowanym potencjałem, PCE. Zgodnie z nazwą, proces PCE jest elektrolizą, w której utrzymuje się na wannie lub/i katodzie stały potencjał albo przykładają się pulsy o stałym potencjale i zmiennym czasie trwania. Takie pulsy potencjałowe mają na wykresach czas-potencjał kształt prostokątny. Zastosowanie elektrolizy ze stałym potencjałem, czy elektrolizy PCE, do elektrowydzielania miedzi zostało przedstawione w licznych publikacjach i patentach na przykład w publikacji *The recovery of metals as high value powders and nanopowders from industrial wastewaters using potential-controlled electrolysis* S. Luchcińska, J. Lach, K. Wróbel, A. Łukomska, P. Łoś dla elektrowydzielania miedzi z odpadów alkalicznej kąpieli galwanicznej, w Patencie WO2010107328A1 P. Łoś, A. Łukomska, A. Plewka *Method for obtaining copper powders and nanopowders from industrial electrolytes including waste industrial electrolytes* dla elektrolitów odpadowych zwłaszcza przemysłu miedziowego, w Patencie UPRP A1 (21) 428687 (22) 2019 01 28 P. Łoś, A. Łukomska, J. Lach, K. Wróbel, I. Jasińska, M. Zienkiewicz, A. Belcyr *Sposób oczyszczania kwasu fosforowego do elektrowydzielania metali ciężkich z kwasu fosforowego stosowanego do produkcji nawozów sztucznych, jak również do separacji jonów cynku i miedzi w rafinacji po ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworu z ługowania rudy miedzi, która została opisana w zgłoszeniu patentowym WO2020245619A1* P. Łoś, Z. von Bernath *Method for copper and zinc separation from industrial electrolytes including waste industrial electrolytes*.

W badaniach własnych stwierdzono nieoczekiwanie, że żadna z przedstawionych powyżej galwanostatycznych czy potencjostatycznych metod elektrowydzielania miedzi z roztworów uzyskanych po ługowaniu masy bateryjnej nie daje tak zadawalających wyników jak metoda potencjodynamiczna. Metody potencjodynamiczne są często stosowane w badaniach laboratoryjnych kinetyki i mechanizmu procesów elektrodowych i w elektroanalizie. Jednak według naszej wiedzy nie były dotąd stosowane w przemysłowych procesach elektrowydzielania metali, a zwłaszcza w elektrometalurgii miedzi.

Podsumowując stan wiedzy dotyczącym zastosowania elektrowydzielania metalicznej miedzi w różnych procesach przemysłowych, w tym w recyklingu zużytych i/lub odpadowych baterii i akumulatorów litowo-jonowych, można stwierdzić, że stosuje się głównie elektrolizę ze stałym prądem lub stałym potencjałem.

Niniejszy wynalazek polega na zastosowaniu elektrochemicznego odzyskiwania miedzi z elektrolitu otrzymanego w procesie recyklingu ogniw litowo-jonowych. W wyniku badań eksperymentalnych stwierdzono nieoczekiwanie, że w procesie selektywnego elektrowydzielania miedzi najlepsze wyniki uzyskuje się za pomocą metody potencjodynamicznej polegającej na cyklicznej

liniowej zmianie potencjału w określonym zakresie i z określoną szybkością zmiany potencjału. Jak pokazano w przykładach poniżej, w zastosowanym w niniejszym rozwiązaniu procesie potencjodynamicznym, potencjał wanny lub/i katody ma na wykresach czas-potencjał kształt cyklicznie powtarzających się trójkątów. Według zgłoszenia patentowego nr P-440688 metoda ta pozwala na lepszą kontrolę selektywności procesu elektrochemicznego poprzez określenie zakresu zmiany potencjału i pozwala na lepszą kontrolę procesu transportu masy głównie substancji/jonów elektroaktywnych zwłaszcza przy powierzchni elektrody. Należy podkreślić, że zgodnie z teorią metody potencjodynamicznej, zwanej w elektroanalizie chronowoltamperometrią lub woltamperometrią cykliczną, szybkość zmiany potencjału, a dokładnie pierwiastek z szybkości zmiany potencjału jest parametrem kinetycznym w procesie dyfuzji jonów elektroaktywnych. Zastosowanie metody potencjodynamicznej wpływa więc bardzo korzystnie na efektywność procesu elektrowydzielania metali zwłaszcza z elektrolitu o niskim stężeniu jonów miedzi oraz na jakość elektrowydzielanego metalu.

Istotą wynalazku jest sposób prowadzenia procesu odzysku miedzi (Cu) z roztworów elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy, charakteryzujący się tym, że realizuje się go za pomocą procesu elektrowydzielania metodą potencjodynamiczną, w następujących warunkach prądowo-napięciowych: zakres cyklicznych liniowych zmian potencjału wanny elektrolitycznej z elektrodą wskaźnikową w postaci katody wynosi maksymalnie od 1,3 V do 2,2 V względem anody ze stali kwasoodpornej, anody ze stopu ołowiu, elektrody typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu lub komercyjnej anody ołowianej stopowej oraz z szybkością liniowej zmiany potencjału od 7 mV/s do 100 mV/s, przy czym szybkość zmiany potencjału może być modyfikowana w trakcie trwania procesu.

Korzystnie, procesy elektrowydzielania prowadzone są w temperaturze pokojowej od 25°C lub w podwyższonej temperaturze do 55°C.

Korzystnie, stosuje się anodę ze stopu ołowiu lub elektrodę typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu.

Korzystnie, proces elektrowydzielania prowadzi się stosując katodę ze stali kwasoodpornej albo z miedzi.

Korzystnie, w procesie elektrowydzielania miedzi (Cu) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytej baterii litowo-jonowej czarnej masy, otrzymuje się miedź o czystości > 99,0% wag. w postaci litej katody, folii i/lub proszków.

Korzystnie, proces jest prowadzony, jeśli stężenie miedzi w roztworach przemysłowych poddanych procesom elektrowydzielania jest wyższe niż 50 ppm.

Jak wynika z danych zgłoszenia patentowego nr P-440688 elektrowydzielanie miedzi z roztworów otrzymanych w wyniku ługowania czarnych mas bateryjnych powstałych z przerobu zużytych, niekompletnych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion) jest konieczne do otrzymania z tych roztworów w następnym etapie procesu recyklingu baterii litowo-jonowych czystych metali kobaltu i niklu lub ich soli oraz tlenku manganu(IV). W niniejszym procesie odmiedziowanie prowadzone jest za pomocą nowej, nie stosowanej dotąd w elektrometalurgii przemysłowej miedzi metodą potencjodynamiczną. Metoda ta, ma w porównaniu do stanu wiedzy, następujące zalety:

1. Miedź o komercyjnej czystości może być otrzymana ze złożonych roztworów przemysłowych w tym roztworów otrzymanych w wyniku ługowania mas bateryjnych powstałych z przerobu zużytych, niekompletnych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion) w szerokim zakresie stężeń miedzi w roztworze od 0,3 g/l do 60 g/l i w szerokim zakresie temperatur od 20°C do 65°C;
2. Roztwory mogą być odmiedziowane do poziomu poniżej 20 ppm miedzi;
3. Zużycie energii w potencjodynamicznym procesie elektrowydzielania miedzi wynosi ponad 1300 kWh/t wydzielonej miedzi i jest znacznie niższe niż dla procesu przemysłowego elektrowydzielania miedzi;
4. Katodowe wydajności prądowe wynoszą powyżej 85% do 98% w szerokim zakresie parametrów procesu wymienionych w punkcie 1;
5. Szybkość elektrowydzielania miedzi może być regulowana dodatkowo za pomocą szybkości liniowej zmiany potencjału;
6. Proces jest realizowany w powszechnie znanej i stosowanej komercyjnie od około stu lat aparaturze/instalacji służącej do elektrowydzielania miedzi, co może być w dużej mierze związane z obniżeniem nadpotencjału reakcji wydzielania tlenu zachodzącej na anodzie;

7. Otrzymana w procesie miedź katodowa może mieć postać litej katody, folii lub proszków (albo nanoproszków), co jest korzystne ekonomicznie, ponieważ cena rynkowa czystych proszków miedzi i folii miedzianej jest (zawsze) wyższa od ceny rynkowej miedzi katodowej;
8. Proces jest korzystny dla środowiska, ponieważ nie używa się toksycznych reagentów (jak np. w ekstrakcji rozpuszczalnikowej), a jedynym produktem ubocznym jest tlen wydzielający się na anodzie oraz ze względu na bardzo niskie stężenie końcowe jonów miedzi po odmiedziowaniu jony miedzi nie przedostają się do środowiska naturalnego. Ponadto proces odmiedziowania może być realizowany z zastosowaniem OZE jako źródła energii elektrycznej.

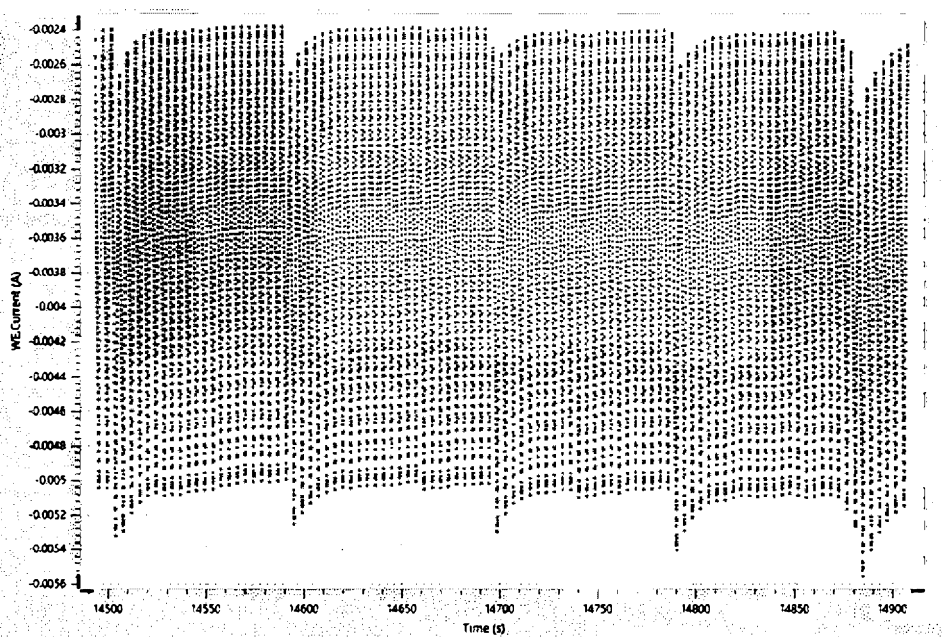
Korzystnie jest prowadzić zaproponowany proces elektrowydzielania miedzi stosując albo katodę ze stali kwasoodpornej albo z miedzi. W tym ostatnim przypadku otrzymany produkt komercyjny stanowi katoda miedziana pokryta miedzią elektrolityczną. W procesie można stosować anody stopowe ołowiane lub typu MMO. Korzystnie jest też prowadzić zaproponowany proces elektrowydzielania z ciągłą cyrkulacją elektrolitu bądź mieszaniem elektrolitu.

Sposób rozdzielenia i/lub selektywnego odzysku Cu w formie metalicznej z roztworu elektrolitu zawierającego jony miedzi, niklu i kobaltu oraz innych metali otrzymanego w procesie hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych i/lub odpadowych chemicznych źródeł energii litowo-jonowych (ogniw Li-ion) różnego rodzaju i typu przedstawiono poniżej w kilku przykładach wykonania:

#### **Przykład 1**

W naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 ml znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około 4 cm<sup>2</sup>, stanowiąca katodę oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup> i grubości powyżej 0,3 mm. Naczynie wypełnione jest elektrolitem, otrzymanym w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook, o następującym średnim składzie oznaczonym metodą ICP-OES: 36,6 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 10 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 5,5 g/dm<sup>3</sup> Li; 0,35 g/dm<sup>3</sup> Fe; 1,22 g/dm<sup>3</sup> Mn; 2,0 g/dm<sup>3</sup> Cu; 4,21 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 0,37 g/dm<sup>3</sup> P; 0,99 g/dm<sup>3</sup> F. Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura: 25°C, zmiana potencjału: od -1,3 V do -1,5 V i ponownie do -1,3 V, szybkość zmiany potencjału: 100 mV/s, czas elektrolizy: 4 godz. i powierzchnia pracująca katody: 1,2 cm x 1,7 cm.

Po elektrochemicznym osadzeniu miedzi na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanej miedzi za pomocą metody SEM/EDS i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: tlen (O) – 0,2% do 1,2% i miedź (Cu) – 98,8% do 99,8% w zależności od badanego miejsca próbki. Należy dodać, że badanie metodą SEM/EDS pokazuje skład powierzchniowy osadu katodowego i zanieczyszczenie tlenem wynika z powierzchniowego utlenienia powierzchni osadzonej miedzi. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania miedzi: zużycie energii na 1 kg wydzielonej miedzi 1,011 kWh/kg oraz katodowa wydajność prądu powyżej 86%. Poniżej przedstawiony jest wykres zmiany przyłożonego potencjału od czasu – wykres numer 1 oraz wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu – numer 2.



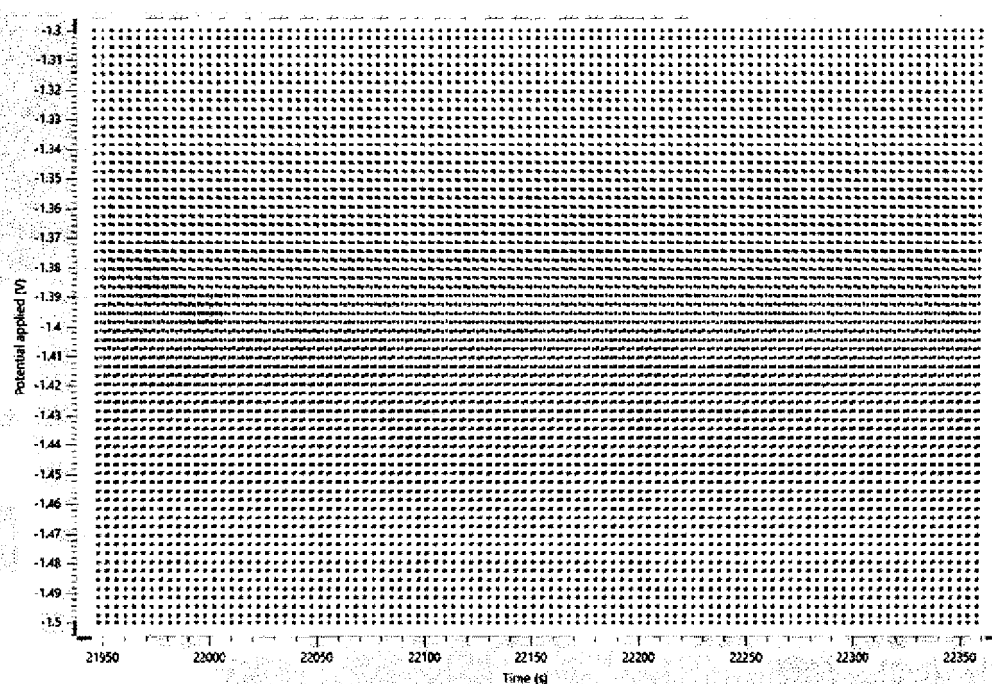
Wykres 2. Wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu elektrochemicznego osadzania miedzi na katodzie.

### Przykład 2

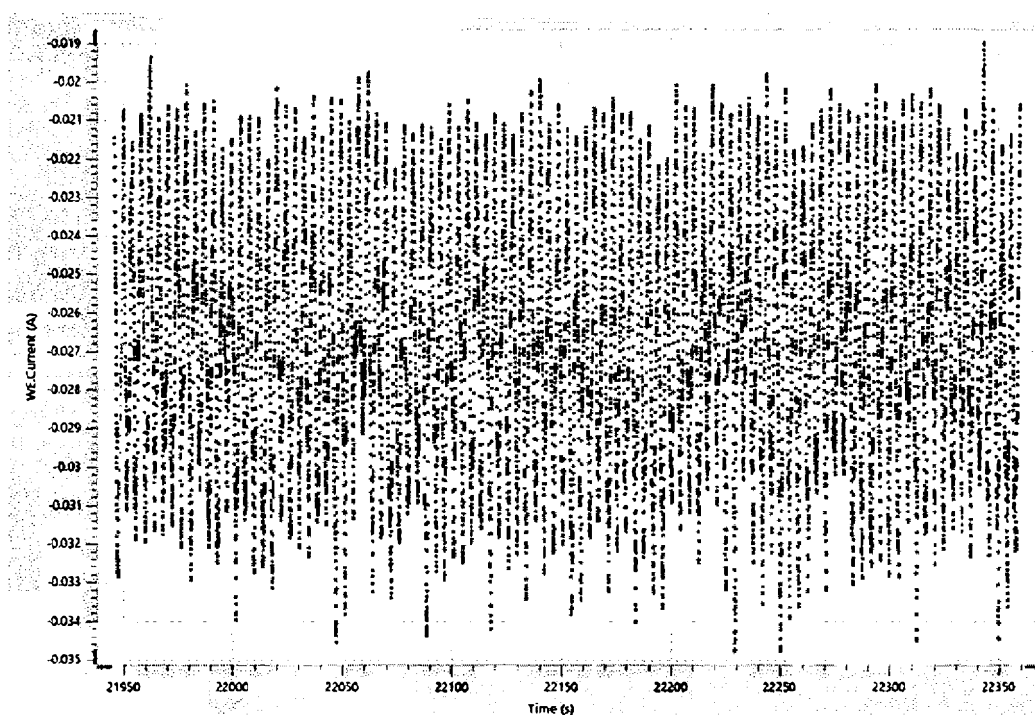
W naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 ml wyposażonym w mieszadło magnetyczne, znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około  $2,8 \text{ cm}^2$ , stanowiąca katodę oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około  $30 \text{ cm}^2$  i grubości powyżej  $0,3 \text{ mm}$ . Naczynie wypełnione jest elektrolitem, otrzymanym w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych stosowanych w samochodach elektrycznych, o następującym średnim składzie oznaczonym metodą ICP-OES:  $14,9 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$ ; powyżej  $10 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  oraz  $5,67 \text{ g/dm}^3 \text{ Li}$ ;  $0,5 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe}$ ;  $13,2 \text{ g/dm}^3 \text{ Mn}$ ;  $4,0 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$ ;  $15,7 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}$ , oraz  $1,1 \text{ g/dm}^3 \text{ P}$ ;  $4,3 \text{ g/dm}^3 \text{ F}$ . Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura:  $25^\circ\text{C}$ , zmiana potencjału od  $-1,3 \text{ V}$  do  $-1,5 \text{ V}$  i ponownie do  $-1,3 \text{ V}$ , szybkość zmiany potencjału  $100 \text{ mV/s}$ , czas elektrolizy: 6 godz., powierzchnia pracująca katody:  $2,0 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$ , szybkość mieszania elektrolitu:  $300 \text{ obr./min}$ .

Po elektrochemicznym osadzeniu miedzi na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanej miedzi za pomocą metody SEM/EDS i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: tlen (O) od  $0,5\%$  do  $0,7\%$  i miedź (Cu) od  $99,3\%$  do  $99,5\%$  w zależności od badanego miejsca próbki. Należy dodać, że badanie metodą SEM/EDS pokazuje skład powierzchniowy osadu katodowego i zanieczyszczenie tlenem wynika z powierzchniowego utlenienia powierzchni osadzonej miedzi. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania miedzi: zużycie energii na  $1 \text{ kg}$  wydzielonej miedzi  $1,260 \text{ kWh/kg}$  oraz katodowa wydajność prądu powyżej  $85\%$ .

Poniżej przedstawiony jest wykres zmiany przyłożonego potencjału od czasu – wykres numer 3 oraz wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu – numer 4.



Wykres 3. Zmiana potencjału od czasu dla procesu elektrochemicznego osadzania miedzi na katodzie.



Wykres 4. Wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu elektrochemicznego osadzania miedzi na katodzie.

### Przykład 3

W wannie elektrolitycznej o objętości około  $1,8 \text{ m}^3$  umieszczono elektrodę wskaźnikową/katodę z blachy stalowej każda o powierzchni po obu stronach około  $2 \text{ m}^2$  (jedna strona  $1 \text{ m}^2$ ) i grubości  $1,64 \text{ mm}$  oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości ponad  $5 \text{ mm}$  i o powierzchni około  $2 \text{ m}^2$  (jedna strona  $1 \text{ m}^2$ ). Elektroda wskaźnikowa zawieszona była pionowo pomiędzy dwiema anodami ze stopu ołowiu. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo elektrolitem tak, że suma powierzchni pracujących dwóch katod wynosiła około  $1 \text{ m}^2$ . Roztwór (czyli elektrolit?) ten otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako reduktora czarnej masy baterijnej odzyskanej ze zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook i ogniwach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został poddany procesowi wytrącania zanieczyszczeń za pomocą zasady sodowej (do pH ok. 6) i po ponownym zakwaszeniu kwasem siarkowym do pH powyżej 3. Roztwór ten został następnie rozcieńczony w wannie elektrolitycznej wodą tak, że otrzymano roztwór o następującym średnim składzie oznaczonym metodą ICP-OES:  $3,523 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$ ; powyżej  $0,1 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , powyżej  $1 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (który powstaje w reakcji kwasu siarkowego z NaOH w reakcji podwyższania pH roztworu po ługowaniu) oraz  $0,551 \text{ g/dm}^3 \text{ Li}$ ;  $0,147 \text{ g/dm}^3 \text{ Mn}$ ;  $0,129 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$ ;  $0,298 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}$ . Za pomocą szyn miedzianych elektrody są podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura:  $40^\circ\text{C}$ , zmiana potencjału przyłożonego do elektrod: od  $-1,6 \text{ V}$  do  $-1,8 \text{ V}$  i ponownie do  $-1,6 \text{ V}$ , szybkość zmiany potencjału  $6,7 \text{ mV/s}$ , czas elektrolizy: 200 minut, powierzchnia pracująca katody:  $1 \text{ m}^2$  i mieszanie roztworu poprzez przepływ elektrolitu.

Po elektrochemicznym osadzeniu miedzi na katodach, zbadano skład próbki otrzymanej miedzi za pomocą metody SEM/EDS. Na podstawie analizy metodą SEM/EDS stwierdzono obecność następujących pierwiastków: tlen (O) od 1,5% do 1,6%, żelazo (Fe) od 0,4% do 1,9% i miedź (Cu) od 96,5% do 98,1% w zależności od badanego miejsca próbki. Należy dodać, że badanie metodą SEM/EDS pokazuje skład powierzchniowy osadu katodowego i zanieczyszczenie tlenem wynika z powierzchniowego utlenienia powierzchni osadzonej miedzi. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania miedzi: zużycie energii na  $1 \text{ kg}$  wydzielonej miedzi  $1,450 \text{ kWh/kg}$  oraz katodowa wydajność prądu powyżej 95%. Uzyskane wyniki dowodzą, że nawet przy bardzo niskim stężeniu miedzi w roztworze rzędu 130 ppm w procesie odmiedziowania elektrochemicznego w warunkach zbliżonych do komercyjnych/przemysłowych otrzymuje się miedź o względnie wysokiej czystości powyżej 96% i ze względnie niskim zużyciem energii elektrycznej.

### Przykład 4

W wannie elektrolitycznej o objętości około  $1,8 \text{ m}^3$  umieszczono elektrodę wskaźnikową/katodę z blachy stalowej każda o powierzchni po obu stronach około  $2 \text{ m}^2$  (jedna strona  $1 \text{ m}^2$ ) i grubości  $1,64 \text{ mm}$  oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości ponad  $5 \text{ mm}$  i o powierzchni około  $2 \text{ m}^2$  (jedna strona  $1 \text{ m}^2$ ). Elektroda wskaźnikowa zawieszona była pionowo pomiędzy dwiema anodami ze stopu ołowiu. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo elektrolitem tak, że suma powierzchni pracujących dwóch katod wynosiła około  $1 \text{ m}^2$ . Roztwór ten otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako reduktora czarnej masy baterijnej odzyskanej ze zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook, samochodów elektrycznych i ogniwach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został uzupełniony roztworami z płukania masy baterijnej po ługowaniu kwaśnym i jego pH wynosiło około 1,2. Skład roztworu oznaczony metodą ICP-OES był następujący:  $18,09 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$ ; powyżej  $3 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  oraz  $3,67 \text{ g/dm}^3 \text{ Li}$ ;  $2,99 \text{ g/dm}^3 \text{ Mn}$ ;  $1,35 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$ ;  $4,59 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}$ ,  $0,241 \text{ Fe}$  i  $0,361 \text{ P}$ . Za pomocą szyn miedzianych elektrody są podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura:  $49^\circ\text{C}$  –  $55^\circ\text{C}$ , zmiana potencjału przyłożonego do elektrod:  $-1,4 \text{ V}$  do  $-1,6 \text{ V}$  i ponownie  $-1,4 \text{ V}$  (18 min);  $-1,6 \text{ V}$  do  $-1,8 \text{ V}$  i ponownie  $-1,6 \text{ V}$



(18 min); -1,8 V do -2,0 V i ponownie -1,8 V (25 min); - 2,0 V do -2,2 V ponownie -2,0 V (90 min); szybkość zmiany potencjału 100 mV/s, czas elektrolizy: 151 minut, powierzchnia pracująca katody: 1 m<sup>2</sup> i mieszanie roztworu poprzez przepływ elektrolitu.

Po elektrochemicznym osadzeniu miedzi na katodach, zbadano skład próbki otrzymanej miedzi za pomocą metody XRF i stwierdzono, że zawartość miedzi wynosi 98,8%. Wyniki analizy próbki osadu katodowego metodą XRD wykazały obecność dwóch następujących faz: Cu o strukturze regularnej Fm-3m (225) i tlenek miedzi kupryt Cu<sub>2</sub>O o strukturze regularnej Pn-3m. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania miedzi: zużycie energii na 1 kg wydzielonej miedzi 1,77 kWh/kg oraz katodowa wydajność prądu powyżej 98%. Uzyskane wyniki dowodzą, że nawet przy bardzo niskim stężeniu miedzi w roztworze rzędu 1,35 g/l w procesie odmiedziania elektrochemicznego w warunkach zbliżonych do komercyjnych/przemysłowych otrzymuje się miedź o wysokiej czystości powyżej 98,5% i ze względnie niskim zużyciem energii elektrycznej.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu odzysku miedzi (Cu) z roztworów elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy, **znamienny tym**, że realizuje się go za pomocą procesu elektrowydzielania metodą potencjodynamiczną, w następujących warunkach prądowo-napięciowych: zakres cyklicznych liniowych zmian potencjału wanny elektrolitycznej z elektrodą wskaźnikową w postaci katody wynosi maksymalnie od 1,3 V do 2,2 V względem anody ze stali kwasoodpornej, anody ze stopu ołowiu, elektrody typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu lub komercyjnej anody ołowianej stopowej oraz z szybkością liniowej zmiany potencjału od 7 mV/s do 100 mV/s, przy czym szybkość zmiany potencjału może być modyfikowana w trakcie trwania procesu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że procesy elektrowydzielania prowadzone są w temperaturze pokojowej od 25°C lub w podwyższonej temperaturze do 55°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się anodę ze stopu ołowiu, lub elektrodę typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces elektrowydzielania prowadzi się stosując katodę ze stali kwasoodpornej albo z miedzi.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie elektrowydzielania miedzi (Cu) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytej baterii litowo-jonowej czarnej masy, otrzymuje się miedź o czystości > 99,0% wag. w postaci litej katody, folii i/lub proszków.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces jest prowadzony, jeśli stężenie miedzi w roztworach przemysłowych poddanych procesom elektrowydzielania jest wyższe niż 50 ppm.