

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243043 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437077**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.22 BUP 34/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.12 WUP 24/2023**

(51) MKP:

**H01M 6/52** (2006.01)

**H01M 10/54** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

**B09B 3/80** (2022.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - INSTYTUT  
CHEMII PRZEMYSŁOWEJ IMIENIA  
PROFESORA IGNACEGO MOŚCICKIEGO,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**URSZULA DOMAŃSKA-ŻELAZNA,  
Warszawa, PL  
ANNA WIŚNIEWSKA, Warszawa, PL  
ZBIGNIEW DĄBROWSKI, Wydminy, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Jolanta Rosińska, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób odzysku niklu i kadmu z czarnej masy baterii niklowo-kadmowych metodą ekstrakcji za pomocą mieszanin eutektycznych, cieczy jonowej i/lub kwasów organofosforowych**

**PL 243043 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest odzysk niklu i kadmu z „czarnej masy”, pochodzącej z odpadów baterii niklowo-kadmowych metodą ekstrakcji za pomocą mieszanin eutektycznych (*Deep Eutectic Solvents*, DES), cieczy jonowej i/ lub kwasów organofosforowych.

W Polsce ponad 80% stosowanych baterii to baterie jednorazowe, które wyrzucane wraz z odpadami komunalnymi stanowią istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Dlatego powinny być poddawane procesom recyklingu i odzysku materiałów wchodzących w ich skład, również metali ciężkich.

Baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) zawierają głównie metale, takie jak: nikiel, kadm i kobalt. Akumulatory tego typu są nadal stosowane w najcięższych warunkach pracy, a także w środowiskach zagrożonych wybuchem. Są one odporne na złe warunki pracy i przeładowania. Nie mają tendencji do eksplozji przy wysokiej temperaturze. Aktualnie są jednak coraz rzadziej stosowane ze względu na nie dużą pojemność i szkodliwy dla środowiska kadm. W Unii Europejskiej baterie/akumulatory niklowo-kadmowe można obecnie dostarczać wyłącznie w celu wymiany lub do niektórych typów nowego sprzętu, takiego jak urządzenia medyczne, samoloty. Wiele firm nadal produkuje przemysłowe akumulatory niklowo-kadmowe do narzędzi przenośnych, wymagających bardzo dużych prądów typu odkurzacze, wkrętarki, wiertarki, piloty telewizyjne. Baterie Ni-Cd z wentylowanymi ogniwami mają długą żywotność (do 20 lat lub więcej, w zależności od typu) i działają w ekstremalnych temperaturach (od -40 do 70°C). Użycie kadmu stanowi jednak zagrożenie dla środowiska ze względu na jego wysoką toksyczność. Stąd konieczność recyrkulacji odpadów zawierających baterie Ni-Cd i odzysk toksycznych metali.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie metody selektywnego wydzielania niklu i kadmu ze strumienia zużytych baterii Ni-Cd.

Z literatury znane jest stosowanie rozpuszczalników eutektycznych, kwasów organofosforowych oraz cieczy jonowych do ekstrakcji jonów metali z odpadów bateryjnych, co zostało opisane przykładowo w publikacjach: A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, *Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9142–9147; M.R. St. J. Foreman, *Progress towards a process for the recycling of nickel metal hydride electric cells using a deep eutectic solvent*. *Cogent Chemistry* 2 (2016) 1139289–1139300, kwasy organofosforowe Cyanex 923 (tlenek trialkilofosfiny), Cyanex 272 (kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy) B.R. Reddy, D.N. Priya, S.V. Rao, P. Radhika, *Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorous extractants*. *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253–261; B.R. Reddy, D.N. Priya, S.V. Rao, P. Radhika, *Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorous extractants*. *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253–26; K. Tanong, L-H. Tran, G. Mercier, J-F. Blais, *Recovery of Zn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods*. *J. Clean Prod.* 148 (2017) 233–244, D2EHPA (kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy) (K. Tanong, L-H. Tran, G. Mercier, J-F. Blais, *Recovery of Zn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods*. *J. Clean Prod.* 148 (2017) 233–244; C.A. Nogueira, F. Delmas, *new flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction*. *Hydrometallurgy* 52 (1999) 267–287, oraz ciecz jonowa Aliquat 336 (chlorek trikaprylometyloamoniowy), Cyphos IL 101 (chlorek triheksyloctadecylofosfoniowy) i inne (H. Mahandra, R. Singh, B. Gupta, *Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud*. *Sep. Pur. Technol.* 177 (2017) 281–292; S. Swain, B. Nayak, N. Devi, S. Das, N. Swain, *Liquid-liquid extraction of cadmium (II) from sulfate medium using phosphonium and ammonium based ionic liquids diluted in kerosene*. *Hydrometallurgy*. 162 (2016) 63–70; A. Lukomska, A. Wiśniewska, Z. Dąbrowski, U. Domańska, *Liquid-liquid extraction of kobalt(II) and zinc(II) from aqueous solutions using novel ionic liquids as an extractants*. *J. Mol. Liq.* 307 (2020) 112955).

W literaturze opisano proces ekstrakcji jonów metali Co(II), Mn(II) i Cu(II) z roztworów wodnych za pomocą mieszaniny Cyanex 272 oraz PC-88A (ester mono-2-etyloheksyloвого kwasu 2-etyloheksylofosfinowego) w *n*-heptanie (F. Wang, F. He, J. Zhao, N. Sui, L. Xu, H. Liu, *Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex 272, PC-88A and their mixtures*. *Sep. Pur. Technol.* 93 (2012) 8–14).

Znane jest również stosowanie chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego,  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (Cyphos IL 101), do odzysku niklu z roztworów wodnych (S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquid. *Green Chem.* 14 (2012) 1657–1665.). Podobny związek, Cyphos IL 104 rozpuszczony w toluenie, stosowano do ekstrakcji cynku i kadmu w formie tlenków. Tlenki metali uzyskano poprzez prażenie materiałów odpadowych w temp. 400°C. Wymywanie prowadzono w 5 mol/L HCl przy stosunku fazy wodnej do organicznej wynoszącym Org:Aq = 1:1 lub 3:2. Zastosowano do odzysku cynku i kadmu EDTA (0,1 mol/L) oraz kwas  $HNO_3$  (1,0 mol/L), przy stosunku Org:Aq = 1:1, co zostało opisane w publikacji H. Mahandra, R. Singh, B. Gupta, Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud. *Sep. Pur. Technol.* 177 (2017) 281–292). Podobne metody odzysku Zn, Mn, Cd, Ni oraz Co stosowano z pulpy po zużytych bateriach (po wypłukaniu kwasem siarkowym) za pomocą Cyanex 272, co zostało opisane w K. Tanong, L-H. Tran, G. Mercier, J-F. Blais, Recovery of Zn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods, *J. Cleaner Prod.* 148 (2017) 233–244). Początkowo wyodrębniono Zn-Cyanex 272 w formie ekstrakcji i następnie poprzez elektrochemiczne osadzenie na elektrodach odzyskano metaliczny cynk. Następnie Cd oraz Mn były razem ekstrahowane przez D2EHPA (kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy), po czym wyekstrahowane roztworem kwasu siarkowego (stripping). Ponownie Cd odzyskano poprzez osadzanie elektrochemiczne. Pozostały Mn wydzielono w postaci węglanów  $MnCO_3$  (238 kg Mn/tonę czarnej masy). W kolejnym etapie użyto Cyanex 272 do usunięcia Co i innych zanieczyszczeń z pozostałej mieszaniny Zn-Cd-Mn, podczas gdy Ni nie został ekstrahowany. Ostatecznie Ni wydzielono w postaci  $NiSO_4$  w roztworze razem z  $Na_2CO_3$ .

Aktualnie poszukuje się nowych, ekologicznych metod utylizacji odpadów z zużytych baterii Ni-Cd za pomocą roztworów DES, cieczy jonowych lub kwasów organofosforowych. Prace te są utrudnione ze względu na szczególną toksyczność kadmu, zaliczanego to tzw. substancji priorytetowych [Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.10.2000 r.].

Nieoczekiwanie okazało się, że nikiel i kadm można wydzielić z „czarnej masy” baterijnej pochodzącej z odpadów baterii niklowo-kadmowych metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej prowadząc proces bezpośrednio z „czarnej masy” (BM) baterijnej, a nie z rozcieńczonych wodnych roztworów metali. W sposobie według wynalazku BM w formie czarnego, sproszkowanego materiału zalewa się ekstrahentem, gdzie po krótkim czasie prowadzenia ekstrakcji, bez konieczności stosowania wysokiej temperatury, uzyskuje się sole metali w roztworze.

Zużyte baterie niklowo-kadmowe poddawano procesom kruszenia (prasa hydrauliczna), przesiewania (sito stalowe, o średnicy oczka 1,2 mm) i separacji części. Drobną (1,2 mm) frakcją (frakcja paramagnetyczna), bez stosowania znanych w praktyce przemysłowej procesów prażenia w wysokich temperaturach (ok. 800°C) z wydzielaniem toksycznych gazów do otoczenia oraz bez procesu ługowania stężonym kwasem siarkowym, poddawano procesom suszenia w temperaturze 105°C (4 godziny).

W wyniku tak prowadzonej obróbki mechanicznej uzyskano trzy frakcje materiałowe:

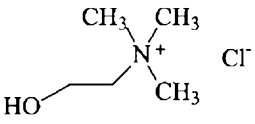
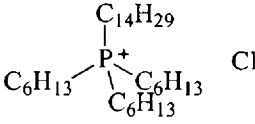
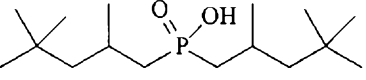
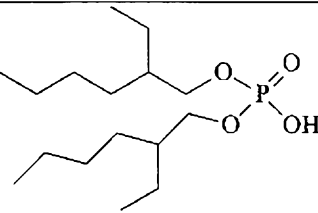
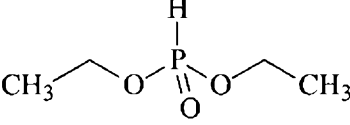
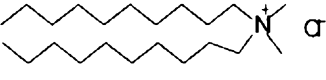
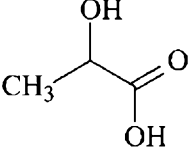
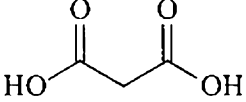
- frakcję ferromagnetyczną, którą stanowią stalowe obudowy zużytych ogniw;
- frakcję diamagnetyczną, którą stanowią obudowy i drobne elementy z tworzywa sztucznego, siatki nylonowe oraz papier;
- frakcję paramagnetyczną zawierającą tzw. „czarną masę” baterijną (BM).

Do dalszych badań zastosowano zhomogenizowaną frakcję paramagnetyczną.

W sposobie według wynalazku do wydzielania niklu i kadmu z „czarnej masy” (BM) baterijnej stosuje się metodę ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą rozpuszczalników eutektycznych (DES) oraz następczej ekstrakcji po ekstrakcji z DES za pomocą cieczy jonowej lub kwasów organofosforowych. Po ekstrakcji następuje oddzielenie jonów Cd(II) od Ni(II) przy użyciu różnych metod, tj. metod ekstrakcyjnych i metody wytrącania osadów. Prezentowany sposób jest przyjazny środowisku, bez typowego w procesach odzysku metali etapu – pierwotnego wyprażania (w kilkuset stopniach) i ługowania materiału odpadowego z baterii stężonym kwasem siarkowym lub solnym. Według wynalazku ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzi się przy użyciu mieszanin DES 1 (chlorek choliny,  $[Chol][Cl]$  : kwas mlekowy, 1:2) oraz DES 2 (chlorek choliny,  $[Chol][Cl]$  : kwas malonowy, 1:1). Znamienne jest stosowanie w prezentowanym sposobie DES 2 do ekstrakcji jonów metali, które nie zostało dotąd opisane w stanie techniki. Nigdzie nie zostało opisane użycie DES 1 i DES 2 bezpośrednio do „czarnej masy”. Po ekstrakcji z DES wydzielanie jonów metali można prowadzić za pomocą cieczy jonowej: chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego,  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ , bądź za pomocą znanych kwasów organofosforowych: kwasu

bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego (Cyanex 272) lub kwasu di-(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Przykłady stosowanych w sposobie według wynalazku ekstrahentów

| Struktura                                                                           | Nazwa, skrót, numer CAS                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|    | chlorek choliny, [N <sub>2OH,1,1,1</sub> ][Cl], [Chol][Cl], CAS: 67-48-1                |
|    | chlorek triheksylotetradecylofosfoniowy, [P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl], CAS: 258864-54-9 |
|    | kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy, Cyanex 272, CAS: 83411-71-6                  |
|    | kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy, D2EHPA, CAS: 298-07-7                                |
|  | Fosfonian dietylu, CAS: 762-04-9                                                        |
|  | Chlorek didecyldimetyloamoniowy, DDACl, [N <sub>10,10,1,1</sub> ][Cl], CAS: 7173-51-5   |
| Nafta                                                                               | Mieszanina węglowodorów                                                                 |
|  | <i>n</i> -Heptan, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , CAS: 142-82-5                        |
|  | Kwas mlekowy, CAS: 50-21-5                                                              |
|  | Kwas malonowy, CAS: 141-82-2                                                            |

Nie została do tej pory opracowana żadna metoda odzysku niklu i kadmu bezpośrednio z „czarnej masy” baterii Ni-Cd o praktycznym znaczeniu. Niniejszy wynalazek rozwiązuje ten problem. W sposobie według wynalazku stosuje się znane rozpuszczalniki eutektyczne, ciecz jonową oraz kwasy organofosforowe, użyte w ściśle określonych warunkach jakościowych i temperaturowych. Wynalazek stanowi innowacyjną metodę wydzielania niklu i kadmu bezpośrednio z BM, a stosowane mieszaniny DES oraz ciecz jonowa są nowoczesnymi bezemisyjnymi rozpuszczalnikami, dzięki którym proces można prowadzić w niskiej temperaturze i w krótkim czasie.

Sposób odzysku niklu i kadmu bezpośrednio z „czarnej masy” baterii niklowo-kadmowych według wynalazku polega na tym, że „czarną masę” baterijną poddaje się ekstrakcji w środowisku wodnym za pomocą rozpuszczalników eutektycznych, będących mieszaniną chlorku choline i kwasu mlekowego (DES 1) przy stosunku molowym wynoszącym 1:2 lub chlorku choline i kwasu malonowego (DES 2) przy stosunku molowym wynoszącym 1:1, cieczy jonowej w postaci chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego, ( $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ ), i/lub kwasów organofosforowych, takich jak kwas bis(2,4,4-trimetyloheptylo)fosfinowy (Cyanex 272) lub kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA), przy czym proces ekstrakcji prowadzi się w temperaturze od 40°C do 50°C, przy pH od 2 do 5 i przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej wynoszącym korzystnie 1:1.

Ekstrakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 45°C.

Stwierdzono, że w celu zwiększenia wydajności procesu przesącz po ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika DES 1 korzystnie jest poddać ponownej ekstrakcji za pomocą mieszaniny  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  + toluen, przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej wynoszącym 1:1 (Org : Aq = 1:1), a następnie strippingowi.

Stwierdzono również, że w celu zwiększenia wydajności procesu przesącz po ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika DES 1 korzystne jest poddać ponownej ekstrakcji za pomocą D2EHPA + ester + nafta (*n*-heptan), przy stosunku objętościowym Org : Aq = 1:1, a następnie strippingowi.

Otóż, z tworzących się podczas ekstrakcji faz organicznych wymywa się jony metali korzystnie metodą strippingu (tzn. wymywanie jonów na kwaśno) w obecności kwasu siarkowego  $H_2SO_4$ , korzystnie przez 20 minut i w temperaturze 50°C oraz przy stosunku objętościowym fazy organicznej do wodnego  $H_2SO_4$  (0,5 M – 2 M) wynoszącym Org : Aq = 2:1.

Korzystnie ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się w rozpuszczalniku nafcie lub *n*-heptanie, przy stosunku objętościowym faz Cyanex 272 lub D2EHPA : nafta (heptan) wynoszącym korzystnie 2:1.

Według wynalazku ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się korzystnie w obecności surfaktanta w postaci chlorku, didecyldimetyloamoniowego (DDACl), stosując korzystnie 50% wag. roztwór wodny DDACl.

Ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się korzystnie przy stosunku objętościowym DDACl (50%wag. roztwór) : kwas wynoszącym 1:1.

Według wynalazku ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się korzystnie w obecności estru fosforynu dietylu, w nafcie lub w *n*-heptanie. Obecność estru powoduje zmniejszenie gęstości układu i zwiększenie wydajności ekstrakcji na zasadzie efektu synergicznego (wspólnego jonu).

Prowadząc ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych i w obecności estru fosforynu dietylu korzystnie stosuje się stosunek objętościowy składników Cyanex 272 lub D2EHPA : ester : nafta (*n*-heptan) = 8:3:4; stosunek objętościowy Org : Aq = 1:1.

W celu łatwiejszego przeprowadzenia jonów metali w sole sodowe, rozpuszczalne w wodzie, podczas ekstrakcji za pomocą Cyanex 272 lub D2EHPA stosuje się dodatek do fazy wodnej w postaci siarczanu sodowego,  $Na_2SO_4$ .

Ekstrakcję za pomocą DES 2 korzystnie prowadzi się przy pH = 2. Podczas ekstrakcji za pomocą DES 2 jony Cd(II) wymywane są do roztworu, a jony Ni(II) wytrącają się w postaci kryształów (osadu). Jony Cd(II) można wydzielić z roztworu dowolną znaną metodą, np. w postaci soli:

Korzystnie powstające podczas ekstrakcji za pomocą DES 2 kryształy (osad) poddaje się strippingowi w obecności wodnego roztworu kwasu solnego HCl, korzystnie przy stosunku objętościowym fazy organicznej do wodnego HCl (4M) wynoszącym Org : Aq = 2:1, korzystnie przez 5 minut i w temperaturze 25°C.

Korzystnie proces ekstrakcji prowadzi się stosując mieszanie mechaniczne, na mieszadle magnetycznym.

Korzystnie mieszanie mechaniczne na mieszadle magnetycznym prowadzi się najkorzystniej przy szybkości 400–500 rpm.

Stwierdzono dużą selektywność ekstrakcji Cd(II) i Ni(II) z fazy stałej „czarnej masy” sposobem według wynalazku. Uzyskano szybką i prowadzoną w niskich temperaturach niejednokrotnie 100%-ową ekstrakcję Cd(II) i Ni(II). Wyznaczono selektywności i współczynniki dystrybucji stosując badanie stężenia metali w roztworach wodnych za pomocą metody ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

Prezentowana metoda jest konkurencyjna dla wysokotemperaturowej hydrometalurgii. Sposób według wynalazku pozwala na niemal całkowity odzysk kadmu Cd(II) oraz niklu Ni(II) (30–60%) z odpadowej „czarnej masy” baterii niklowo-kadmowych bez stosowania wstępnego prażenia materiału odpadowego w wysokich temperaturach oraz ługowania stężonym kwasem siarkowym (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) w wysokiej temperaturze.

Dużą zaletą metody jest mała szkodliwość dla środowiska, łatwość prowadzenia procesów ekstrakcji ciecz-ciecz oraz małe koszty procesowe.

Wyniki ekstrakcji prezentowano za pomocą dwu parametrów: wydajność ekstrakcji (*E*) oraz współczynnik dystrybucji (*D*)

$$E = (\text{zawartość metalu po ekstrakcji w obu fazach} / \text{zawartości w BM}) \times 100\%$$

$$D = (\text{zawartość metalu po ekstrakcji} / \text{zawartości w BM}) \times V_{\text{Aq}}/V_{\text{Org.}}$$

gdzie  $V_{\text{Aq}}$  – oznacza objętość fazy wodnej

$V_{\text{Org.}}$  – oznacza objętość fazy organicznej lub DES

Odzysk jonów niklu i kadmu sposobem według wynalazku zilustrowano w poniższych Przykładach, prowadząc ekstrakcję bezpośrednio z „czarnej masy” otrzymanej z zużytych baterii niklowo-kadmowych pochodzących z Zakładu produkcyjnego ENERIS, RECUPYL, Polska. Zużyte baterie poddawano procesom kruszenia (prasa hydrauliczna), przesiewania (sito stalowe, o średnicy oczka 1,2 mm) i separacji części. Drobną (1,2 mm) frakcją (frakcja paramagnetyczna) poddawano procesom suszenia w temperaturze 105°C (4 godziny). Otrzymaną próbkę stałego BM poddano badaniu na zawartość metali stosując metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika płomieniowa FAAS) (skład podano w Tabeli 2).

**Tabela 2.** Zawartość metali w próbce BM baterii Ni-Cd, frakcja drobna (1,2 mm) po suszeniu w temperaturze 500°C.<sup>1)</sup>

| Oznaczany składnik              | Zawartość, % (m/m) |                    |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| Pozostałość po prażeniu (500°C) | 92,3               | 91,9 <sup>*)</sup> |
|                                 | 91,6               |                    |
|                                 | 91,8               |                    |
| Nikiel (Ni)                     | 44,4               | 44,5 <sup>*)</sup> |
|                                 | 44,8               |                    |
|                                 | 44,2               |                    |
| Kadm (Cd)                       | 20,3               | 20,9 <sup>*)</sup> |
|                                 | 21,3               |                    |
|                                 | 21,0               |                    |
| Żelazo (Fe)                     | 3,4                | 3,4 <sup>*)</sup>  |
|                                 | 2,9                |                    |
|                                 | 3,8                |                    |
| Potas (K)                       | 2,8                | 2,8 <sup>*)</sup>  |
|                                 | 2,8                |                    |
|                                 | 2,7                |                    |
| Kobalt (Co)                     | 2,4                | 2,4 <sup>*)</sup>  |
|                                 | 2,35               |                    |
|                                 | 2,4                |                    |
| Mangan (Mn)                     | 0,86               | 0,88 <sup>*)</sup> |
|                                 | 0,91               |                    |
|                                 | 0,86               |                    |
| Glin (Al)                       | 0,21               | 0,22 <sup>*)</sup> |
|                                 | 0,22               |                    |
|                                 | 0,22               |                    |

<sup>\*)</sup> wynik oznaczania uzyskany na podstawie badania trzech równoległych odważek próbki.

<sup>1)</sup> Analiza elementarna uzyskanego materiału po prażeniu w temperaturze  $T = 500^\circ\text{C}$  wykazała obecność metali: niklu (Ni), kadmu (Cd), węgla (C), tlenu (O), potasu (K), kobaltu (Co), lantanu (La), ceru (Ce), manganu (Mn), żelaza (Fe). Skład materiałowy baterii niklowo-kadmowych wg analizy absorpcyjnej spektrometrii atomowej (techniką płomieniową FAAS) jest następujący: Ni, 44,5 %w, Cd, 20,9 %w, Fe, 3,4%w, K, 2,8%w, Co, 2,4 %w, Mn, 0,88%w, Al, 0,22 %w.

Do ekstrakcji zastosowano mieszaniny DES (syntezowane na bazie biokompatybilnego chlorku choliny). Proces ekstrakcji prowadzono stosując mieszanie mechaniczne na mieszadle magnetycznym (400–500 rpm).

### Synteza mieszanin DES

Syntezę mieszanin DES 1 i DES 2 prowadzono w znany sposób, opisany przykładowo w publikacjach W.-H. Zhang, M.-N. Chen, Y. Hao, X. Jiang, X.-I. Zhou, Z.-H. Zhang: J. Mol. Liquids 2019, **278**, 124–129 oraz A.P. Abbot, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davis, R.K. Rashed, J. Am. Chem. Soc. 2004, **126**, 9142–9147.

**DES 1.** Mieszanina chlorku choliny [Chol] [Cl] i kwasu mlekowego w stosunku molowym 1:2.

W kolbie umieszczono 43,546 g (0,312 mol) chlorku choliny (>98%, Sigma-Aldrich), (chlorku hydroksyetylotrimetyloamoniowego). Przed rozpoczęciem procesu chlorek choliny suszono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 35 mm Hg w ciągu 6 godzin. Następnie wdroplono w atmosferze argonu 56,128 g (0,623 mol) kwasu mlekowego (85%w roztwór wodny suszony na wyparce w temp. 60°C pod ciśnieniem 13 hPa; Sigma-Aldrich). Zawartość kolby mieszano magnetycznie pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 60°C. Po upływie 8 godzin zakończono ogrzewanie. Zawartość kolby suszono pod ciśnieniem 10 mm Hg w temperaturze 50°C w ciągu 10 godzin. Otrzymana mieszanina DES 1 jest bezbarwną cieczą, dobrze mieszającą się z wodą.

**DES 2.** Mieszanina chlorku choliny [Chol][Cl] i kwasu malonowego w stosunku molowym 1:1.

Przed rozpoczęciem procesu chlorek choliny (>98%, Sigma-Aldrich) suszono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 35 mm Hg w ciągu 6 godzin. Następnie odważono 24,94 g (0,179 mol) chlorku choliny i porcjami dodano 18,59 g (0,179 mol) kwasu malonowego (99%, Reachim). Zawartość kolby mieszano magnetycznie w temperaturze 60°C w ciągu 8 godzin. W wyniku eksperymentu otrzymano mieszaninę DES 2 w postaci bezbarwnej cieczy, dobrze mieszającej się z wodą.

### Ekstrakcja jonów metali niklu i kadmu z BM.

#### Przykład 1

W kolbie o pojemności 150 mL pod korkiem z odpowietrzeniem umieszczono 1,5 g BM z baterii Ni-Cd oraz 30 mL mieszaniny wody destylowanej z DES 1 w stosunku objętościowym 1:1 (15 mL DES 1 + 15 mL H<sub>2</sub>O). Do fazy wodnej dodano 0,05 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96,0% Riedel de Haën) (pH = 3). Ekstrakcję prowadzono w czasie 30 min. w temperaturze  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Następnie zawartość odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Objętość roztworu (A) 28 mL.

Wynik analizy:

Ni(II) 6,94 g/L  $m = 6,94 \text{ g/L} \times 0,028 \text{ L} = 0,194 \text{ g}$  (teoretycznie w 1,5 g „czarnej masy” 0,667 g, odzysk 29,1%)

Cd(II) 11,05 g/L  $m = 11,05 \text{ g/L} \times 0,028 \text{ L} = 0,309 \text{ g}$  (teoretycznie w 1,5 g czarnej masy” 0,313 g, odzysk 98,7%)

Wniosek: DES 1 doskonale ekstrahuje jony Cd(II) w ilości 98,7% a Ni(II) tylko w ilości 29,1%.

Dalsza ekstrakcja w celu rozdzielenia jonów metali.

Pobrano 10 ml roztworu jonów metali w wodnym DES 1 (A) i dodano 10 ml roztworu cieczy jonowej [P<sub>6,6,14</sub>][Cl] (Cyphos IL 101) (>95% IoLiTec) w toluenie (98,8%, Chempur) o stężeniu 1,05 mol/L. Roztwór miał pH = 3. Ekstrakcję prowadzono 30 min. w  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Rozdzielono fazy. Objętość fazy wodnej f. H<sub>2</sub>O (A1) 8 mL. Objętość fazy organicznej (B) 12 mL. Poddano ją strippingowi. Do wymywania stosowano H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 0,5 mol/L (objętość 12 mL) 1:1. Temperatura  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , czas 20 min. Faza organiczna (B1) miała objętość 12 mL. Faza wodna: faza wodna f. H<sub>2</sub>O (A2) – 12 mL.

Stężenie jonów metali w f. H<sub>2</sub>O (A1)

Ni(II) 8,50 g/L  $m = 8,50 \text{ g/L} \times 0,008 \text{ L} = 0,068 \text{ g}$ .

W przeliczeniu na objętość wyjściowego roztworu  $0,068 \text{ g} \times 2,8 = 0,190 \text{ g}$ .

Cd(II) 0,006 g/L  $m = 0,006 \text{ g/L} \times 0,008 \text{ L} = 0,52 \times 10^{-4} \text{ g}$ . W przeliczeniu na objętość wyjściowego roztworu  $0,52 \times 10^{-4} \text{ g} \times 2,8 = 0,146 \times 10^{-3} \text{ g}$ .

W fazie wodnej (A1) brak kadmu; uzyskano praktycznie całkowite oddzielenie jonów Ni(II) od Cd(II).

Stripping kolejnych frakcji. W tym celu do fazy organicznej (B1) (12 mL) dodano 12 mL roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 0,5 mol/L. Proces prowadzono w temperaturze  $T = 50^{\circ}\text{C}$  w czasie 20 minut. Powstały dwie fazy. Objętość fazy organicznej 10,5 mL, objętość fazy wodnej: f. H<sub>2</sub>O (A2) 12 mL.

Stężenie Ni(II) w f. H<sub>2</sub>O (A2) wynosi 0,096 g/L ( $m = 0,001 \text{ g}$ ).

Stężenie Cd(II) w f. H<sub>2</sub>O (A2) wynosi < 0,2 mg/L.

Ze względu na bardzo małą zawartość jonów Cd(II) w fazie H<sub>2</sub>O (A3) podjęto próbę ich wyodrębnienia z fazy organicznej przy użyciu {[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]} (>95%, IoLiTec) w toluenie (98,8%, Chempur)} z zastosowaniem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol/L (96,0% Riedel de Haën) – (9 mL f. organicznej i 9 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Stripping prowadzono 20 min w temperaturze  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Fazę wodną (A4) przekazano do analizy.

Stężenia jonów metali w fazie H<sub>2</sub>O (A4) (10,5 ml) wynosiły: 0,00194 g/L Cd(II) oraz 0,0037 g/L Ni(II). Ilości jonów metali w fazie (A4) :  $2,04 \times 10^{-5}$  g Cd(II),  $3,88 \times 10^{-5}$  g Ni(II).

Stwierdzono, że zwiększenie stężenia kwasu siarkowego użytego do strippingu (z 0,5 M do 2 M) nie spowodowało znacznego wzrostu stężenia jonów metali wymytych z fazy organicznej. W fazie wodnej pozostały znikome ilości jonów metali.

Sumarycznie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667 g): 0,194 g (A) + 0,190 g (A1) + 0,001 g (A2) = 0,385 g, 57,7% w.

Cd(II) (0,313 g): 0,309 g (A) +  $1,46 \times 10^{-4}$  g (A1) +  $0,2 \times 10^{-4}$  g (A2) = 0,310 g, 98,0% w.

Wydajność ekstrakcji przedstawiono w Tabeli 3.

### Przykład 2

W kolbie o pojemności 150 mL pod korkiem z odpowietrzeniem umieszczono 1,5 g „czarnej masy”, dodano mieszaninę (15 mL DES I oraz 15 mL H<sub>2</sub>O, Org : Aq = 1:1, objętościowo). W fazie wodnej 15 ml dodano 0,05 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96,0% Riedel de Haën) (pH = 3). Ekstrakcję prowadzono w czasie 30 min w temperaturze  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Następnie zawartość odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Objętość roztworu (A) 28 mL.

Wynik analizy:

Ni(II) 6,94 g/L  $m = 6,94 \text{ g/L} \times 0,028 \text{ L} = 0,194 \text{ g}$  (teoretycznie w 1,5 g „czarnej masy” 0,667 g, odzysk 29,1%)

Cd(II) 11,05 g/L  $m = 11,05 \text{ g/L} \times 0,028 \text{ L} = 0,309 \text{ g}$  (teoretycznie w 1,5 g „czarnej masy” 0,313 g, odzysk 98,7%)

Stwierdzono, że DES 1 jest bardzo dobrym ekstrahentem jonów Cd(II) (98,7%), gorszym dla Ni(II) (tylko 29,1%).

Pobrano 10 mL roztworu (A) metali w wodnym DES 1, doprowadzono do pH = 2,5–3, ogrzano do temperatury  $T = 45^{\circ}\text{C}$  i dodano 10 ml fazy organicznej zawierającej 5,3 mL D2EHPA (>95%, Heavy Water), 2,7 mL nafty (Dragon Poland Sp. z o.o) i 2 mL estru (fosforyn dietylu, 98%, Sigma-Aldrich)). Prowadzono ekstrakcję w czasie 30 min, (pH = 3) następnie rozdzielono fazy. Otrzymano 10,5 mL fazy wodnej f. H<sub>2</sub>O (A2) oraz 9,5 mL fazy organicznej (B), którą następnie poddano strippingowi.

Stężenie jonów metali w f. H<sub>2</sub>O (A2)

Ni(II) 4,26 g/L  $m = 4,26 \text{ g/L} \times 0,0105 \text{ L} = 0,045 \text{ g}$

Cd(II) 11,09 g/L  $m = 11,09 \text{ g/L} \times 0,0105 \text{ L} = 0,116 \text{ g}$

Stripping fazy organicznej (B) (9,5 mL) przeprowadzono, stosując 10 ml 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96,0% Riedel de Haën) wymywanie roztworem kwasu przeprowadzono w temperaturze  $T = 50^{\circ}\text{C}$  w czasie 20 minut.

Rozdzielono fazy. Fazę wodną (f. H<sub>2</sub>O (A2) – 11 mL) analizowano na zawartość metali.

Stężenie jonów metali w f. H<sub>2</sub>O (A2):

Ni(II) 2,41 g/L  $m = 2,41 \text{ g/L} \times 0,011 \text{ L} = 0,026 \text{ g}$

Cd(II) 0,107 g/L  $m = 0,107 \text{ g/L} \times 0,011 \text{ L} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ g}$

Sumarycznie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667 g): 0,194 g (A) + 0,045 g (A2) + 0,026 g (A2) = 0,265 g, 39,7% w.

Cd(II) (0,313 g): 0,309 g (A) + 0,116 g (A1) +  $1,18 \times 10^{-3}$  g (A2) = 0,426 g; 136% w.

Wydajność ekstrakcji przedstawiono w Tabeli 3. Wydajność większa od 100% wynika z błędów metody FAAS,  $\pm 10\%$  oraz nieregularności materiału BM.

### Przykład 3

Eksperyment powtórzono jak w Przykładzie 2 przy pH = 4 z tą różnicą, że stosowano mniejsze objętości roztworów. Ekstrakcję z wodnego roztworu (A) (po ekstrakcji z DES 1 z Przykładu 2) przeprowadzono ponownie stosując 4,5 mL wyjściowego roztworu A, 4,5 mL fazy organicznej (2,38 mL D2EHPA, >95% Heavy Water), 0,9 mL estru (fosforyn dietylu, 98%, Sigma-Aldrich) oraz 1,22 mL nafty, (Dragon Poland Sp. z o.o) w temperaturze  $T = 45^{\circ}\text{C}$  w czasie 30 minut. Rozdzielono fazy, faza organiczna (C) – 3,8 mL, faza wodna f. H<sub>2</sub>O (A2) – 5,1 mL. Pobrano 0,3 mL fazy wodnej do analizy.

Stężenia jonów metali w f. H<sub>2</sub>O (A1):

4,18 g/L Ni(II)

10,2 g/L Cd(II)

(0,0213 g Ni(II) oraz 0,052 g Cd(II)).

W sumie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667g): 0,194 g (A) + 0,021 g (A1) = 0,215 g, 32,2% w.

Cd(II) (0,313 g): 0,309 g (A) + 0,052 g (A1) = 0,361 g, 115% w.

Wyniki przy pH = 4 są gorsze. Wydajność ekstrakcji przedstawiono w Tabeli 3.

#### Przykład 4

Ekstrakcja z użyciem DES 2 (Mieszanina chlorku choliny i kwasu malonowego w stosunku molowym 1:1).

W kolbie o pojemności 150 mL pod korkiem z odpowietrzeniem umieszczono 1,5 g „czarnej masy”, dodano roztwór 15 mL DES 2 oraz 15 mL H<sub>2</sub>O, Org : Aq = 1:1, objętościowo). Otrzymano mieszaninę o pH = 2. Ekstrakcję prowadzono w czasie 30 min w temperaturze  $T = 45^{\circ}\text{C}$ , następnie odsączono. Z przesączu w kolorze zielonym zaczęły się wytrącać kryształy. Odsączono niebieskozielone kryształy 0,4558 g (kryształ I). Z uzyskanego przesączu, w miarę obniżania się temperatury, wytrąciła się nowa porcja kryształów (0,14 g – kryształ II), które odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stopniowo, po czasie 2 godz. wypadła 3 porcja niebieskozielonych kryształów (0,3810 g – kryształ III). Kryształy odsączono. Otrzymany przesącz (23 mL) był prawie bezbarwny.

Kryształ I (0,4558 g)

Odważono 0,085 g kryształów i rozpuszczono w 1 mL 4 M HCl (98%, POCh); użycie mocnego kwasu miało na celu efektywne wymycie jonów metali z osadu do roztworu.

Ni(II) 12,14 g/L  $m = 12,14 \text{ g/L} \times 0,001 \text{ L} = 0,01214 \text{ g}$

Cd(II) 0,33 g/L  $m = 0,33 \text{ g/L} \times 0,001 \text{ L} = 0,00033 \text{ g}$

0,4558 g kryształu I zawiera:

$(0,01214 \text{ g} \times 0,456 \text{ g})/0,085 \text{ g} = 0,065 \text{ g Ni(II)}$ ;

$(0,00033 \text{ g} \times 0,456 \text{ g})/0,085 \text{ g} = 0,002 \text{ g Cd(II)}$ .

Kryształ II (0,14 g)

Odważono 0,10 g kryształów i rozpuszczono w 1 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, Riedel de Haën).

Ni(II) 10,02 g/L;  $m = 0,01 \text{ g}$

Cd(II) 0,694 g/L;  $m = 0,00069 \text{ g}$

0,14 g kryształu II zawiera 0,014 g Ni(II) oraz  $0,97 \times 10^{-3} \text{ g Cd(II)}$ .

Kryształ III (0,381 g)

Odważono 0,10 g kryształów i rozpuszczono w 1 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ni(II) 14,39 g/L  $m = 14,39 \text{ g/L} \times 0,001 \text{ L} = 0,014 \text{ g}$ . Łącznie 0,014 g x 3, 8 = 0,053 g Ni(II).

Cd(II) 0,328 g/L  $m = 0,328 \text{ g/L} \times 0,001 \text{ L} = 0,00033 \text{ g}$ . Łącznie 0,00033 g x 3, 8 = 0,001 g Cd(II).

Łącznie w kryształach I, II i III otrzymano 0,134 g Ni(II) oraz 0,004 g Cd(II).

Przesącz

Ni(II) 2,14 g/L;  $m = 2,14 \text{ g/L} \times 0,0231 = 0,049 \text{ g}$

Cd(II) 13,39 g/L;  $m = 13,39 \text{ g/L} \times 0,0231 = 0,308 \text{ g}$

Stwierdzono na tej podstawie, że wytrącają się głównie sole niklu (w przesączu pozostaje tylko 0,0492 g), a kadm pozostaje w roztworze.

Sumarycznie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667 g): 0,1338 g (s) + 0,0492g = 0,183 g, 27,4% w.

Cd(II) (0,3135 g): 0,004 g (s) + 0,3080 g = 0,312 g, 99,5% w.

#### Przykład 5

W kolbie o pojemności 150 mL pod korkiem z odpowietrzeniem umieszczono 1,5 g „czarnej masy”, dodano 8 mL 50% DDACl (50%w. wodny roztwór, Alpinus sp. z o.o.) oraz 7 mL H<sub>2</sub>O i wsypano 0,4 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99%, Chempur); wyjściowe pH = 10. Stopniowo wkraplano H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96,0% Riedel de Haën) 2 mol/L do uzyskania pH = 4,5–5. Mieszaninę ogrzano, mieszając, do temperatury  $T = 45^{\circ}\text{C}$ , następnie dodano 15 mL fazy organicznej (8 mL Cyanex 272, (90%, Carbosynth, TriMen Chemicals Sp. z o.o.). 3 mL estru (fosforu dietylu, 98%, Sigma-Aldrich) oraz 4 mL nafty, (Dragon Poland Sp. z o.o.). Czas prowadzenia ekstrakcji – 30 min,  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę odsączono i rozdzielono fazy. Faza organiczna (B) – 17 mL, faza wodna f. H<sub>2</sub>O (A) – 10 mL.

Fazę organiczną poddano strippingowi z zastosowaniem 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wymywanie metali z fazy organicznej roztworem kwasu prowadzono 20 min w temperaturze  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Objętość fazy f. H<sub>2</sub>O (A1) – 11 mL.

Faza H<sub>2</sub>O (A) 13,07 g/L Ni(II), 0,53 g/L Cd(II), 0,295 g/L Co(II),

Faza H<sub>2</sub>O (A1) (po strippingu) 1,11 g/L Ni(II), 5,21 g/L Cd(II), 0,812 g/L Co(II),

Ilości jonów metali w fazie H<sub>2</sub>O (A):

Ni(II)  $m = 0,131$  g, Cd(II)  $m = 0,005$  g, oraz Co(II)  $m = 0,003$  g,

Ilości jonów metali w fazie H<sub>2</sub>O (A1):

Ni(II)  $m = 0,012$  g, Cd(II)  $m = 0,057$  g, oraz Co(II)  $m = 0,009$  g,

Łącznie w obu fazach (A i A1) otrzymano: 0,143 g Ni(II), 0,063 g Cd(II), oraz 0,012 g Co(II)

W sumie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667g):  $0,131$  g (A) +  $0,012$  g (A1) =  $0,143$  g, 21,4% w.

Cd(II) (0,313 g):  $0,005$  g (A) +  $0,057$  g (A1) =  $0,062$  g, 19,8% w.

Co(II) (0,036 g):  $0,003$  g (A) +  $0,009$  g (A1) =  $0,012$  g, 33,3%w.

Największą wydajność ekstrakcji uzyskano dla Co(II), w ilości 33,3%.

#### Przykład 6

W kolbie o pojemności 150 mL pod korkiem z odpowietrzeniem umieszczono 1,5 g „czarnej masy”, dodano 8 mL 50% DDACI (50%w. wodny roztwór, Alpinus sp. z o.o.) oraz 7 mL H<sub>2</sub>O i wsypano 0,398 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (99,0% Chempur). Wyjściowe pH = 10. Mieszając, wkraplano powoli kwas siarkowy, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (96,0% Riedel de Haën) 2 mol/L do uzyskania pH = 4. Mieszaninę ogrzano, mieszając, do temperatury  $T = 45^{\circ}\text{C}$ , następnie dodano 15 mL fazy organicznej (8 mL D2EHPA (>95% Heavy Water), 3 mL estru (fosforyn dietylu, 98%, Sigma-Aldrich) oraz 4 mL nafty, (Dragon Poland Sp. z o.o). Czas prowadzenia ekstrakcji – 30 min,  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę odsączono i rozdzielono fazy. Faza organiczna (B) – 16 mL, faza wodna f. H<sub>2</sub>O (A) – 11 mL.

Faza organiczna (B) (16 mL) została poddana strippingowi z zastosowaniem 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wymywanie metali z fazy organicznej roztworem kwasu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prowadzono 20 min w temperaturze  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Rozdzielono fazy. Fazę H<sub>2</sub>O (A1) (17 mL) i analizowano na zawartość metali.

F. H<sub>2</sub>O(A)

Ni(II) 1,37 g/L,  $m = 1,37$  g/L x  $0,011$  L =  $0,015$  g.

Cd(II) 1,245 g/L,  $m = 1,245$  g/L x  $0,011$  L =  $0,014$  g.

F. H<sub>2</sub>O (A1) (po strippingu kwasem)

Ni(II) 0,19 g/L,  $m = 0,19$  g/L x  $0,017$  L =  $0,003$  g.

Cd(II) 5,27 g/L,  $m = 5,27$  g/L x  $0,017$  L =  $0,090$  g.

Łącznie w obu fazach wodnych uzyskano 0,103 g Cd(II) oraz 0,018 g Ni(II).

W sumie odzyskano następujące ilości metali:

Ni(II) (0,667 g):  $0,015$  g (A) +  $0,003$  g (A1) =  $0,018$  g, 2,7% w.

Cd(II) (0,313 g):  $0,014$  g (A) +  $0,090$  g (A1) =  $0,104$  g, 33,2% w.

Stwierdzono, że ekstrakcja za pomocą kwasów organofosforowych oraz cieczy jonowych jest mniej efektywna w porównaniu do roztworów DES 1 i DES 2.

**Tabela 3.** Ekstrakcja jonów Ni(II) i Cd(II) z 1,5 g BM przy użyciu DES 1 oraz DES 2, cieczy jonowej oraz kwasów organofosforowych. Wydajność ekstrakcji,  $E$  = zawartość metalu po ekstrakcji/zawartości w BM  $\times 100\%$ ,  $D$  = (zawartość metalu po ekstrakcji/zawartości w BM)  $\times V_{Aq}(H_2O + DDACl)/V_{Org}$ .

| Metoda<br>wmywania | DES/ciecz jonowa/Kwas                                                        | Zaw.<br>metal<br>[g/L]<br>przed<br>ekstr.* | Zaw.<br>metal<br>[g/L]<br>po ekstr.<br>(faza<br>wodna) | Wyd. ekstr.<br>$E/\%$ | Wsp.<br>Dystr<br>D       | pH<br>fazy<br>wod<br>nej |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Przykład 1         |                                                                              |                                            |                                                        |                       |                          |                          |
| Ni(II)(A)          | Mieszanina chlorku cholicy i kwasu mlekowego w stosunku molowym (1:2), DES 1 | 22,23                                      | 6,94                                                   | 31,2/<br>29,1**       | 0,31                     | 3                        |
| Cd(II)(A)          | Mieszanina chlorku cholicy i kwasu mlekowego w stosunku molowym (1:2), DES 1 | 10,45                                      | 11,05                                                  | 105,7/<br>98,7**      | 1,05                     | 3                        |
| Ni(II)(A1)         | Rozdzielenie jonów metali<br>[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl] w toluenie         | 6,94                                       | 8,50                                                   |                       | 1,22                     | 3                        |
|                    | [P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]: (A)                                            |                                            |                                                        |                       |                          |                          |
| Cd(II)(A1)         | Rozdzielenie jonów metali<br>[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl] w toluenie         | 11,05                                      | 0,0065                                                 |                       | 5,9x<br>10 <sup>-4</sup> | 3                        |
|                    | [P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]: (A)                                            |                                            |                                                        |                       |                          |                          |
| Ni(II)(A2)         | Rozdzielenie jonów metali<br>stripping B1                                    |                                            | 0,0958                                                 | Σ57,7**               |                          |                          |
| Cd(II)(A2)         | Stripping B1                                                                 |                                            | <0,2x10 <sup>-3</sup>                                  | Σ98,7**               |                          |                          |
| Przykład 2         |                                                                              |                                            |                                                        |                       |                          |                          |
| Ni(II) (A1)        | Rozdzielenie jonów metali                                                    |                                            | 4,26                                                   | 61,4                  |                          |                          |
|                    | D2EHPA + ester + nafta                                                       | 6,94                                       | +2,41=6,67                                             | Σ96,1**               | 0,61                     | 3                        |

|                           |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------|------|-----------|
| (A1)                      |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Rozdzielenie jonów metali |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Cd(II)(A1)                | D2EHPA + ester + nafta                                                                      | 11,05 | 11,09                       | 100,4           | 1,0  | 3         |
| (A1)                      |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Ni(II)(A2)                | Stripping fazy organicznej z jak<br>wyżej B1                                                |       | 2,41                        | Σ39,8**         |      | 3         |
| Cd(II)(A2)                | Stripping fazy organicznej z jak<br>wyżej B1                                                |       | 0,107                       | Σ136**          |      | 3         |
| Przykład 3                |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Rozdzielenie jonów metali |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Ni(II) (A1)               | ( D2EHPA + ester + nafta)                                                                   | 6,94  | 4,18<br>+2,53=6,71          | 60,2            | 0,6  | 4         |
| zmiana pH (A1)            |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Rozdzielenie jonów metali |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Cd(II) (A1)               | D2EHPA + ester + nafta                                                                      | 11,05 | 10,2                        | 92,3            | 0,92 | 4         |
| zmiana pH (A1)            |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Ni(II) (A2)               | Stripping fazy organicznej z jak<br>wyżej                                                   |       | 2,53                        | Σ32,3**         |      | 4         |
| Cd(II) (A2)               | Stripping fazy organicznej z jak<br>wyżej                                                   |       | 0,25                        | Σ115**          |      | 4         |
| Przykład 4                |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Ni(II)                    | Mieszanina chlorku choliny i<br>kwasu malonowego w stosunku<br>molowym 1:1, DES 2           | 22,23 | 2,14+ z<br>krysz.<br>13,02  | 68,2/<br>27,4** | 0,68 | 2         |
| Cd(II)                    | Mieszanina chlorku choliny i<br>kwasu malonowego w stosunku<br>molowym 1:1, DES 2           | 10,45 | 13,39+ z<br>krysz.<br>1,352 | >100/<br>99,5** | >1   | 2         |
| Przykład 5                |                                                                                             |       |                             |                 |      |           |
| Ni(II) (A)                | (Cyanex272 + ester + nafta) +<br>DDACl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O | 44,47 | 13,07<br>+1,11              | 33,3/<br>21,4** | 0,33 | 4,5-<br>5 |
| Cd(II) (A)                | (Cyanex272 + ester + nafta) +<br>DDACl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O | 20,9  | 0,53+<br>5,21               | 27,5/<br>19,8** | 0,27 | 4,5-<br>5 |

|             |                                                                                             |     |        |                |        |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|----------------|--------|
| Co(II)(A)   | (Cyanex272 + ester + nafta) +<br>DDACl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O | 2,4 | 0,295+ | 46,1/<br>0,812 | 33,3** |
| Ni(II) (A1) | Po strippingu fazy organicznej                                                              |     | 1,11   |                |        |
| Cd(II) (A1) | Po strippingu fazy organicznej                                                              |     | 5,21   |                |        |
| Co(II) (A1) | Po strippingu fazy organicznej                                                              |     | 0,812  |                |        |

## Przykład 6

|        |                                                              |       |            |        |      |   |
|--------|--------------------------------------------------------------|-------|------------|--------|------|---|
| Ni(II) | ( D2EHPA + ester + nafta)                                    |       | 1,37(A)    | 3,5/   | 0,03 | 4 |
|        | + DDACl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O | 44,47 | + 0,19(A1) | 2,7**  |      |   |
| Cd(II) | ( D2EHPA + ester + nafta)                                    |       | 1,245 (A)  | 31,2/  | 0,31 | 4 |
|        | + DDACl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O | 20,9  | +5,27(A1)  | 32,9** |      |   |

\* Zawartość metalu przed ekstrakcją liczona jest z zawartości jonów metalu w BM, określona metodą FAAS. Zawartość Ni(II) w BM wyniosła 44,5%w zaś Cd(II) 20,9%w. Tak więc w pobranej próbce BM 1,5 g x 0,44,5% = 0,667g Ni(II) oraz 0,3135 g Cd(II), co przypada na 30 mL fazy wodnej (woda + DES). Zawartość Ni(II) (teoretyczna w BM i w fazie wodnej po ekstrakcji) wyniosła 22,23g/L i Cd(II) 10,45 g/L.; na 15 ml fazy wodnej odpowiednio 44,47 g/L Ni(II) oraz 20,9 g/L Cd(II). Zawartość Co(II) 2,4%w; 1,5 g x 0,024% = 0,036 g Co(II) na 15 ml fazy wodnej 2,4 g/L.

\*\* Wydajności po dokładnym przeliczeniu ilości objętościowych pobranych próbek do ekstrakcji, po strippingu w przeliczeniu na masę odzyskanych jonów metali.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku niklu i kadmu bezpośrednio z „czarnej masy” baterii niklowo-kadmowych, **znamienny tym**, że „czarną masę” baterijną poddaje się ekstrakcji w środowisku wodnym za pomocą rozpuszczalników eutektycznych, będących mieszaniną chlorku choliny i kwasu mlekowego (DES 1) przy stosunku molowym wynoszącym 1:2 lub chlorku choliny i kwasu malonowego (DES 2) przy stosunku molowym wynoszącym 1:1, cieczy jonowej w postaci chlorku triheksylo-tetradecylofosfoniowego, ([P<sub>6,6,14</sub>][Cl]), i/lub kwasów organofosforowych, takich jak kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex 272) lub kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA), przy czym proces ekstrakcji prowadzi się w temperaturze od 40°C do 50°C, przy pH od 2 do 5 i przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej wynoszącym korzystnie 1:1.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się w temperaturze 45°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przesącz po ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika DES 1 poddaje się ponownej ekstrakcji za pomocą mieszaniny [P<sub>6,6,14</sub>][Cl] + toluen, przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej wynoszącym 1:1 (Org : Aq = 1:1), a następnie strippingowi.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przesącz po ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika DES 1 poddaje się ponownej ekstrakcji za pomocą mieszaniny D2EHPA + ester + nafta (heptan), przy stosunku objętościowym Org : Aq = 1:1, a następnie strippingowi.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że wymywanie jonów metali metodą strippingu prowadzi się w obecności kwasu siarkowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przez 20 minut i w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  oraz przy stosunku objętościowym fazy organicznej do wodnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M – 2 M) wynoszącym 2:1 (Org : Aq = 2:1).
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się w rozpuszczalniku nafcie lub *n*-heptanie.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się przy stosunku objętościowym faz Cyanex 272 lub D2EHPA : nafta (*n*-heptan) wynoszącym 2:1.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się w obecności surfaktanta w postaci chlorku didecyldimetyloamoniowego (DDACI).
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się stosując 50% wag. roztwór wodny DDACI.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się przy stosunku objętościowym, DDACI (50% wag. roztwór) : kwas wynoszącym 1:1.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję za pomocą kwasów organofosforowych prowadzi się w obecności estru fosforynu dietylu, w nafcie lub w *n*-heptanie.
12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji za pomocą kwasów organofosforowych i w obecności estru fosforynu dietylu prowadzi się przy stosunku objętościowym składników Cyanex 272 lub D2EHPA : ester : nafta (*n*-heptan) = 8:3:4.
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas ekstrakcji za pomocą Cyanex 272. lub D2EHPA stosuje się dodatek do fazy wodnej w postaci siarczanu sodowego,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję za pomocą DES 2 prowadzi się przy pH = 2.
15. Sposób według zastrz. 1 albo 14, **znamienny tym**, że jony Ni(II) z powstających podczas ekstrakcji za pomocą DES 2 kryształów wydziela się metodą strippingu, w obecności kwasu solnego, przez 5 minut i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  oraz przy stosunku objętościowym fazy organicznej do wodnego MCl (4M) wynoszącym 2:1 (Org : Aq = 2:1).
16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji prowadzi się stosując mieszanie mechaniczne.
17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że mieszanie mechaniczne prowadzi się na mieszadle magnetycznym, najkorzystniej przy szybkości 400–500 rpm.