



Středoškolská technika 2016

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Ekologicky šetrná hydrometalurgická recyklace kovů z odpadních alkalických baterií

Matyáš Jelínek

První soukromé jazykové gymnázium Hradec Králové

Brandlova 875, Hradec Králové

Autoři: Matyáš Jelínek

Škola: První soukromé jazykové gymnázium Hradec Králové,
Brandlova 875, Hradec Králové 500 03

Kraj: Královéhradecký kraj

Konzultant: doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.; RNDr. Linda
Schmutzerová, Ph.D.

Hradec Králové 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Hradci Králové dne 15. 3. 2017

Matyáš Jelínek

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Ze všeho nejvíce pak mému konzultantovi doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. z katedry chemicko-technologické Univerzity Pardubice za jeho ochotu a skvělou spolupráci při tvorbě mé práce. Velké poděkování také patří mým rodičům za jejich každodenní podporu a mé konzultantce a vedoucí práce RNDr. Lindě Schmutzerové, Ph.D., a Mgr. Kláře Rybenské za pomoc s formální stránkou práce.

V Hradci Králové dne 15. 3. 2017.....Matyáš Jelínek

Anotace

Práce se zabývá problematikou recyklace baterií, konkrétně rozpouštěním tužkových alkalických a zinko-chloridových baterií v kyselině sírové procesem cementace a následnou separací kovů z takto vzniklých louhů, především pomocí nové a námi objevené metody separace a následným využitím vzniklých odpadních produktů recyklace s ohledem na životní prostředí.

Klíčová slova

Recyklace; baterie; H_2SO_4 ; cementace; vzácné kovy

Annotation

Thesis deals with the recycling of batteries, especially the dissolution of AA alkaline and zinc chloride batteries in sulfuric acid with process of cementation and subsequent separation of metals from the resulting solution, especially with the new, and by us discovered methods for separation and subsequent use of the resulting waste products of recylation with respect to the environment.

Keywords

Recycling; battery; H_2SO_4 ; cementing; precious metals

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Charakteristika Zn/MnO ₂ a zinko-chloridových baterií.....	7
3	Alkalický článek	10
3.1	Recyklační procesy	10
3.1.1	Fyzikální procesy	10
3.1.2	Pyrometalurgické procesy.....	11
3.1.3	Hydrometalurgické procesy	11
3.1.4	Příklady hydrometalurgických technologií.....	13
3.2	Recyklace Zn/MnO ₂ baterií v České republice	13
4	Praktická část	15
4.1	Loužení tužkových baterií ve zředěné kyselině sírové s následnou separací rozpuštěné mědi cementačním procesem	15
4.2	Testování možnosti cementace zbytků mědi z kyselých výluhů baterií	16
4.3	Opakovaná cementace mědi práškovým zinkem	16
4.4	Opakované loužení nerozpustného zbytku baterií	17
4.5	Cementace mědi z kyselého eluátu alkalických baterií.....	18
4.6	Opakovaná cementace mědi z kyselých výluhů baterií s pomocí práškového zinku .	19
4.7	Loužení nerozpustného zbytku z loužení baterií 1310MJ2.....	20
4.8	Odstraňování Cu z eluátu 2411MJ	21
4.9	Separace železa z kyselých výluhů tužkových baterií	22
4.10	Extrakce železitých iontů trioktylamínem	22
4.11	Pokus o extrakci železitých iontů z výluhu baterií 124BK4 po oxidaci peroxidem vodíku	22
4.12	Experiment 1011MJ3	24
4.13	Extrakce Fe ze vzorku 1011MJ3 do trioktylamínu	25
4.14	Zpracování (regenerace) organické fáze extrakcí do 16 % ní kyseliny sírové, analýza kyselého vodného extraktu	26
4.15	Separace železa srážením Fe(OH) ₃ z kyselého eluátu baterií.....	27
4.16	Separace železa ve formě Fe(OH) ₃ :	27
4.17	Opakování separace železa ve formě Fe(OH) ₃ :.....	28
4.18	Ověření vlivu ředění na účinnost separace Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií	28
4.19	Srážení manganu (ve formě Mn(OH) ₂) s hydroxidem draselným z 2202MJFe.....	29

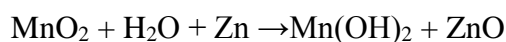
4.20	Srážení zinku z alkalických roztoků po separaci železa a manganu z filtrátů 103MJ Mn 30	
4.21	Výsledky a diskuse provedených experimentů	31
5	Závěr	33
6	Seznam použité literatury	34
7	Seznam obrázků	35
8	Seznam tabulek	36

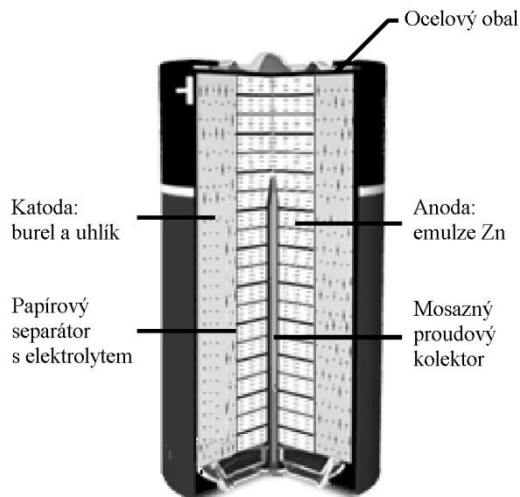
1 ÚVOD

V posledních desetiletích v důsledku rozvoje a rozšíření přenosné spotřební elektroniky došlo k prudkému nárůstu spotřeby primárních baterií. Již v roce 2009 bylo na evropský trh k prodeji dodáno přes $5 \cdot 10^9$ ks přenosných baterií. Největší hmotnostní podíl primárních baterií připadal (z 94 %) na Zn/MnO₂ baterie, z čehož bylo 20 % zinko-chloridových a 74 % alkalických. S nárůstem spotřeby primárních Zn/MnO₂ baterií stoupá i velké množství odpadních baterií, které končí na skládkách nebezpečných odpadů v důsledku zvýšeného obsahu neželezných kovů a ve vodě rozpustných chloridů. Na druhé straně odpadní baterie představují významný zdroj kovů, zejména Zn, Fe a Mn. Proto je mnohem výhodnější, jak z úspory primárních surovinových zdrojů, tak hlediska ochrany životního prostředí zajistit účinný sběr odpadních baterií a tyto recyklovat. V Evropě bylo za rok 2009 recyklováno přibližně $2,9 \cdot 10^4$ t odpadních primárních baterií, z nichž $2,6 \cdot 10^4$ t představovaly zinko-chloridové baterie a alkalické. Z hlediska recyklace je zpracování vypotřebované elektrodové hmoty technologicky nejnáročnější, tato hmota tvoří přibližně 60-70 % celkové hmotnosti Zn/MnO₂ baterií. V důsledku snahy o zlepšení životního prostředí a využití sekundárních zdrojů surovin byly vyhláškou Evropského parlamentu a rady 2006/66/ES určeny závazné limity pro recyklaci a sběr odpadních baterií (Formánek, Jandová 2012).

2 CHARAKTERISTIKA Zn/MnO₂ A ZINKO-CHLORIDOVÝCH BATERIÍ

Primární baterie Zn/MnO₂ se podle obsahu reagujících prvků, složení elektrolytu, elektrochemických vlastností a vnitřního uspořádání dělí na alkalické a zinkochloridové baterie. V ocelovém obalu alkalické baterie, který je kladným pólem, se nachází elektroda tvořená směsí burelu a uhlíku. Uvnitř je vložena emulze práškového zinku, která tvoří zápornou elektrodu oddělenou papírovým separátorem od kladné elektrody. Papírový separátor je nasycen roztokem KOH. Do emulze zinku je vložen mosazný proudový kolektor. Alkalickou baterii popisuje obr. 1. Elektrochemický děj probíhající v zapojeném článku lze popsat souhrnnou reakcí:

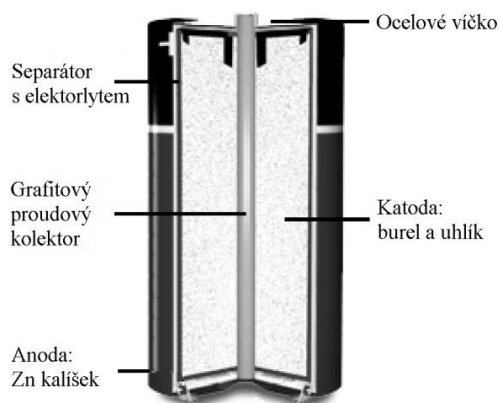
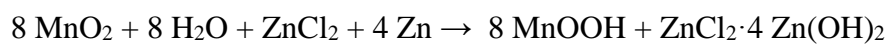




Obrázek 1 Schéma alkalické Zn/MnO₂ baterie (Formánek, Jandová 2012)

U zinko-chloridové baterie je záporná elektroda tvořena zinkovým kalíškem, do kterého je zalisována kladná elektroda z uhlíkové a burelové směsi. Elektrody jsou odděleny papírovým separátorem, který je nasycen elektrolytem. Elektrolytem je roztok $ZnCl_2$ nebo NH_4Cl . Do katodové hmoty je vložena grafitová tyčinka, která plní funkci proudového kolektoru. Zinko-chloridovou baterii popisuje obr. 2 (Formánek, Jandová 2012).

V důsledku elektrochemického děje probíhajícího v zinko-chloridové baterii, popsaného touto reakcí, musí tento typ baterií obsahovat více H₂O než alkalické baterie:



Obrázek 2 Schéma zinko-chloridové baterie (Formánek, Jandová 2012)

3 ALKALICKÝ ČLÁNEK

Alkalické články pracují se stejným materiálem elektrod jako články zinko-uhlíkové. Hlavní rozdíl je v použitém elektrolytu, jímž je hydroxid draselný. Pozitivní elektroda je tvořena směsí burelu a grafitu. Negativní elektroda je lisována z jemného práškového zinku. Elektrody jsou umístěny v ocelovém, zpravidla dvojím hermeticky uzavřeném pouzdru. Válcový článek je tvořen poniklovanou nádobkou, do níž je zalisována směs elektrolytického MnO_2 a grafitu tak, že v katodové hmotě je vytvořena dutina pro založení separátoru a nadávkování práškového zinku a elektrolytu. Jako proudový kolektor se používá mosazný nebo ocelový drát či plech spojený s víčkem, kterým je spolu plastovým těsněním článek uzavřen. Ocelová nádobka článku je kladným pólem, neslouží jako elektrochemicky aktivní materiál a nezúčastňuje se tedy elektrochemické reakce, což prakticky zamezuje možnosti vytékání elektrolytu. Dnes jsou alkalické články nejrozšířenějším typem bateriových článků. Zejména kvůli dobré cenové dostupnosti a kvalitě (Formánek, Jandová 2012).

Elektrochemický děj probíhající v článku lze popsat souhrnnou reakcí:

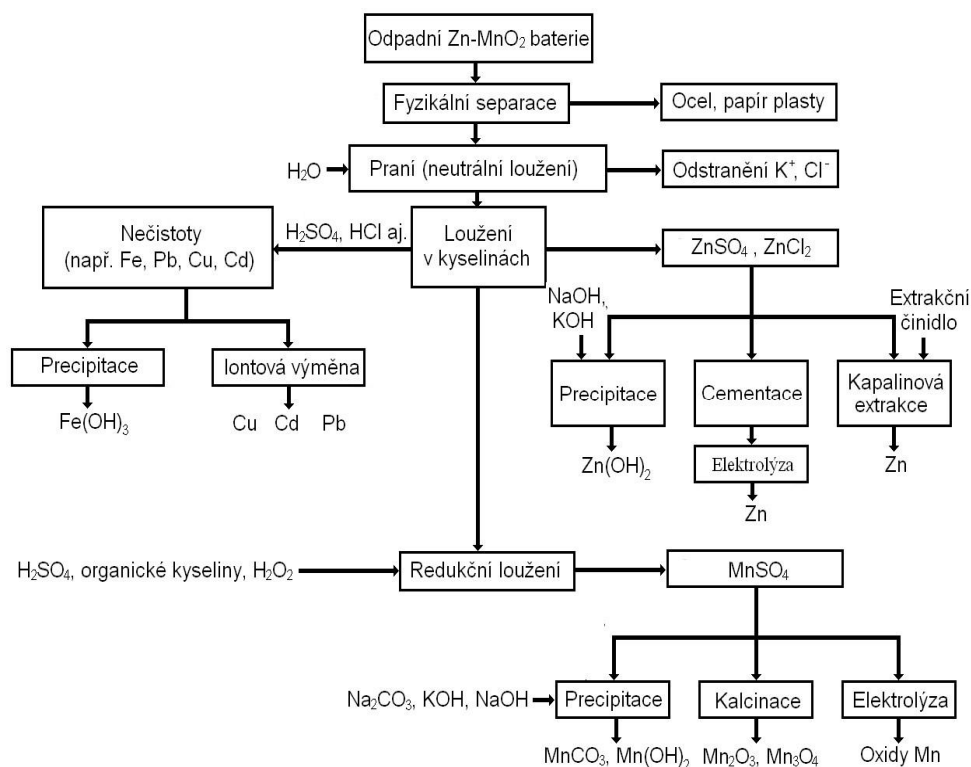
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$. Schéma tohoto článku je znázorněno na obrázku 1.

3.1 Recyklační procesy

V posledních dvaceti letech v důsledku zavádění nových zákonů týkajících se uprav způsobů nakládání s odpady, především ve státech Evropské unie, dochází k velkému rozvoji technologií na zpracování odpadních baterií. Pro zpracování primárních Zn/MnO_2 baterií byla vyvinuta řada recyklačních technologií, které vycházejí z pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů výroby jejich základních složek. Pyrometalurgické postupy probíhají za vysokých teplot a většinou bez předchozích mechanických úprav baterií. Podstatou hydrometalurgických postupů je loužení jemnozrnné elektrodové hmoty po předchozím fyzikálním oddělení ostatních složek zpracovávaných baterií. Pyrometalurgické postupy se hojně využívají zejména v zemích s rozvinutou výrobou neželezných kovů z primárních surovin, což není případ České republiky (Formánek, Jandová 2012).

3.1.1 Fyzikální procesy

Fyzikální procesy zahrnují třídění baterií, magnetickou separaci, drcení, mletí a oddělení velikostních frakcí. Při třídění jsou ručně oddělovány Zn/MnO_2 baterie od baterií odlišného složení, v některých případech se rozdělují od sebe alkalické a zinko-chloridové baterie. Během fyzikálního zpracování baterií se účinně oddělí kovové části, papír a plasty tvořící obal baterie od elektrodové hmoty. Posledním krokem procesu je mletí elektrodové hmoty, kterým se dosahuje zvětšení reakčního povrchu pro zvýšení účinnosti následného hydrometalurgického zpracování (Formánek, Jandová 2012).



Obrázek 3 Obecné schéma hydrometalurgického zpracování Zn/MnO₂ baterií podle práce (Formánek, Jandová 2012)

3.1.2 Pyrometalurgické procesy

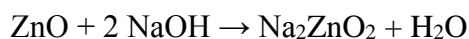
Podstatou většiny pyrometalurgických postupů recyklace Zn/MnO₂ baterií je redukční tavení nebo pražení, kterými se převede zinek do plynné fáze, kde se oxiduje kouřovými plyny a zachytává se ve formě úletů. Získaný ZnO lze použít na přípravu roztoků pro elektrolýtickou výrobu Zn. Typickým příkladem tohoto postupu jsou dva nejrozšířenější způsoby zpracování: technologie REDUX a technologie VALDI (Formánek, Jandová 2012).

3.1.3 Hydrometalurgické procesy

Přednostními vlastnostmi hydrometalurgických postupů zpracování Zn/MnO₂ baterií ve srovnání s pyrometalurgickými postupy jsou nižší finanční a energetické náklady, menší množství produkovaných odpadů a možnost dokonalejší separace jednotlivých složek baterií, včetně zpětného získávání Zn a Mn v kovové formě nebo ve formě jejich sloučenin. Jednotlivé hydrometalurgické technologie se od sebe odlišují použitými fyzikálními postupy, použitými metodami rafinace vzniklých výluhů, volbou podmínek loužení oddělené elektrodové hmoty a finálními postupy oddělení Zn a Mn nebo jejich sloučenin. Obecné schéma zahrnující jednotlivé používané procesy pro zpětné získávání Zn a Mn je znázorněno na obr. 3. (Formánek, Jandová 2012).

Loužení elektroodvé hmoty

Loužení elektroodvé hmoty probíhá vždy zpravidla dvoustupňově, takzvaně neutrálním a kyselým, výjimečně alkalickým loužením. Při neutrálním loužení je loužicím činidlem voda. Cílem je odstranění rozpustných chloridů a hydroxidů. Kyselé loužení probíhá téměř vždy v roztocích H₂SO₄. Cílem je převedení veškerého zinku do výluhu a částečného nebo v případě redukčního loužení úplného vyloužení Mn z elektroodvé hmoty. Výhodou alkalického loužení je především selektivní převedení zinku do výluhu, zatímco veškerý Mn a nečistoty zůstanou v nerozpustném zbytku louhu. Rozpouštění Zn probíhá podle rovnice:

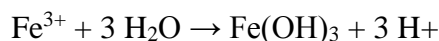


Nevýhodou tohoto postupu je poměrně nižší účinnost extrakce Zn a nutnost loužení za zvýšených teplot s použitím koncentrovaných louhů (Formánek, Jandová 2012).

Příklady rafinačních postupů

Hydrolytické srážení

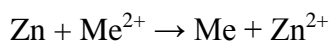
Tento typ rafinačního postupu je založen na odlišné stabilitě sraženin hydroxidů v závislosti na pH roztoku. Hydrolytické srážení železa je popsáno touto reakční rovnicí:



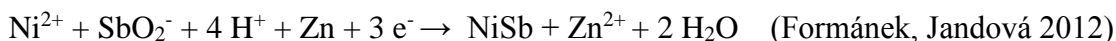
Tímto postupem lze z výluhů po procesu kyselého loužení elektroodvé hmoty již za normální teploty účinně odstranit Fe(III) změnou pH na hodnotu 5 bez toho, aby došlo ke ztrátám Zn. Protože Fe²⁺ ionty hydrolyzují při vyšším pH než Zn²⁺ ionty, je potřebné docílit oxidace veškerého železa do oxidačního stavu III, například přidáním H₂O₂.

Cementační srážení

Cementační srážení slouží k odstranění kovů ušlechtlejších než Zn z loužícího roztoku. V případě výluhů z elektroodvé hmoty se jedná především o Cu, Cd a Ni. Jako cementační činidlo se používá práškový Zn. Účinnost a kinetika procesu cementace se zvyšuje s rostoucí teplotou a vyžaduje pH roztoku v rozmezí 4 až 5. Průběh reakce je popsán obecnou rovnicí:



Cementace Cu je poměrně snadná vzhledem k vysokému rozdílu standardních redukčních potenciálů obou kovů Cu a Zn (1,10 V). Pro zvýšení účinnosti cementace u méně ušlechtilého Ni a Cd, rozdíl standardních redukčních potenciálů je vzhledem k Zn 0,51 V pro Ni a 0,36 V pro Cd, je nutný přídavek aktivátoru. Jako aktivační činidlo se převážně používá Sb₂O₃, který oba kovy váže do intermetalických sloučenin o vyšším standardním redukčním potenciálu. Mechanismus aktivované cementace je pro Ni popsán v následující reakční rovnici:



3.1.4 Příklady hydrometalurgických technologií

Podrobný přehled publikovaných hydrometalurgických postupů je uveden v práci, kde jsou citovány i následující patentované technologie. Německá technologie BATENUS zpracovávající všechny typy baterií využívá loužení v H_2SO_4 a elektrochemických membránových technik. Zinek je získáván vícestupňovou extrakcí. Švýcarská technologie RECYCTEC je založena na redukčním loužení odpadů obsahujících Zn a Mn v HBF_4 s následnou elektrolytickou výrobou Zn a MnO_2 . V dále uváděných technologiích jsou Zn/ MnO_2 baterie zpracovány odděleně. Belgická technologie REVABAT/REVATECH je založena na redukčním loužení v H_2SO_4 . Po hydrolytickém vysrážení Fe, odstranění Cu, Cd cementací a Ni chemickým srážením se získá roztok $ZnSO_4$ a $MnSO_4$. Konečným produktem jsou oxidy nebo další sloučeniny Zn a Mn. Podstatou francouzské technologie RECUPYL je loužení elektrodové hmoty v H_2SO_4 a rafinace výluhu chemickým srážením. Konečným produktem jsou oxidy nebo soli Zn a Mn. Základem technologie uváděné v US patentu No. 5,411,643 je oxidační loužení elektrodové hmoty v $HClO_3$, při kterém dochází k oxidaci Mn na Mn (IV). Vzniklý MnO_2 zůstává v nerozpustném zbytku, zatímco Zn přechází do výluhu (Formánek, Jandová 2012).

3.2 Recyklace Zn/ MnO_2 baterií v České republice

V České republice bylo za rok 2010 uvedeno na trh více než $3 \cdot 10^3$ t různých baterií a akumulátorů, z nichž bylo $1,0 \cdot 10^3$ t primárních alkalicko-manganových a $1,1 \cdot 10^3$ t zinko-chloridových baterií. Zpětný odběr použitých přenosných baterií a akumulátorů v ČR zajišťuje firma ECOBAT. Jedná se o neziskovou organizaci financovanou z příspěvků výrobců a dovozců baterií do České republiky. Sebrané baterie a akumulátory jsou tříděny na mechanické lince v bývalé huti Koněv na Kladně provozované společností SKS Kladno. Sítováním a tříděním na pásu se ze sebrané směsi oddělí knoflíkové a primární lithiové baterie, dále Li-iontové, NiCd a směs alkalických a zinko-chloridových baterií, které není možné současnou technologií na lince dělit.

Recyklaci použitých zinko-chloridových a alkalických baterií zajišťuje společnost Kovohutě Příbram, nástupnická a.s. Používaná technologie, která byla vyvinuta ve spolupráci s Ústavem kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha v rámci projektu MPO FIIM5/143 „Výzkum a vývoj průmyslové technologie využití kyseliny sírové k získání zinku z nebezpečných odpadů“, zahrnuje fyzikální zpracování baterií a hydrometalurgickou recyklaci elektrodové hmoty. V první fázi procesu se na lince po rozdrčení a rozemletí baterií oddělí plastové, papírové a kovové součásti a rozemletá elektrodová hmota. Následně oddělená elektrodová hmota se louží v odpadní kyselině sírové z vypotřebovaných olověných akumulátorů. Ze síranových zinkových výluhů se kombinací srážecích postupů jako je hydrolytické, cementační nebo oxidační srážení odstraní nečistoty. Z rafinovaného výluhu se zpětně získává Zn ve formě uhličitanu, který je vhodným meziproduktem pro elektrolytickou výrobu Zn. Nerozpustné zbytky a rafinační produkty obsahující Mn jsou využitelné v technologiích provozovaných Kovohutěmi Příbram, nástupnická a.s.

Poloprovozní linka na hydrometalurgickou recyklaci odpadní elektrodové hmoty ze směsných Zn/MnO₂ baterií byla sestavena na základě podrobného studia průběhu loužení elektrodové hmoty, rafinace výluhů a uhličitanového srážení Zn (Formánek, Jandová 2012).

4 PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem prováděných experimentů bylo ověřit možnost jednoduché separace kovů, které lze vyluhovat z odpadních baterií s použitím zředěné kyseliny sírové a s použitím postupu, který by byl energeticky nenáročný a neprodukoval významné množství odpadů.

4.1 Loužení tužkových baterií ve zředěné kyselině sírové s následnou separací rozpuštěné mědi cementačním procesem

Loužení tužkových baterií:

1. Do 2,5-litrové nádoby bylo předloženo:
 - 448,7 g zinkouhlíkových baterií
 - 1,25 litrů vody a za míchání dále bylo přidáno 250 ml koncentrované kyseliny sírové
2. Směs byla nechána na elektromagnetickém míchadle celkem 11 h stát, následně byla na vodní lázni ohříváné na 80 °C temperována na 72 °C po dobu 6 hodin.
3. Následně byla směs ochlazená a vodná fáze oddělena (dekantována) s pomocí velké skleněné nálevky do připraveného odměrného válce.
4. Dekantovaný podíl byl následně zfiltrován přes skládaný papírový filtr do vymyté, vytárované ozn. (1201MJZnCeluát) lahve. Bylo určeno množství (hmotnost 1689,66 g a objem 1423 ml) takto získaných filtrátů. Tyto filtráty byly připraveny na ICP-OES analýzu pro stanovení obsahu kovů.

Tabulka 1 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku z extrakce zinkouhlíkových AA baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1201MJ Zn celuát	38,90	3268	493,4	11180

Filtráty (1605BK) byly získány loužením 10 alkalických baterií AA ($m_{\text{baterií}} = 235 \text{ g}$) za přítomnosti 48 % kyseliny sírové. Rozpuštění trvalo 12 hodin při teplotě 110 °C. Množství nerozpuštěného zbytku bylo v tomto případě 143 g. Po filtraci byl filtrát (hmotnost filtrátu 837 g) analyzován pomocí ICP OES a zaznamenány hmotnostní koncentrace jednotlivých sledovaných kovů. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v tabulce číslo 2.

Tabulka 2 Výsledky analýzy roztoku po loužení deseti alkalických AA baterií (VZOREK 1605BK)

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
VZOREK 1605BK	0,3	37000	29800	4600

4.2 Testování možnosti cementace zbytků mědi z kyselých výluhů baterií

Pro cementaci bylo testováno použití neušlechtilých kovů z obalu odpadních baterií



1. S použitím vytárovaného 250 ml odměrného válce byl změřen objem 168 ml a určena hmotnost 201,64 g filtrátů ozn. 1605.

Tabulka 3 Výsledky analýzy roztoku po loužení deseti alkalických AA baterií (VZOREK 1605BK)

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
VZOREK 1605	0,3	37000	29800	4600

2. Do 1000 ml nádoby se širokým hrdlem byly vloženy 4 alkalické baterie AAA (VARTA ENERGY) o hmotnosti 44,26 g.
3. K tomu byl přilít celý objem filtrátů 1605 v 8 hodin dne 13. 10. 2016, láhev se vzorkem byla popsána 1310MJ1
4. Směs byla ponechána v uzavřeném stavu 11 dnů.
5. Filtráty byly odlity z uzavřené lahve a přefiltrovány přes fritu pomocí vakuové odsávačky. Objem filtrátů byl 162 ml a hmotnost 195,28 g. Zbýlý pevný podíl a zbytky rozpuštěného vzorku byly propláchnuty 460 ml destilované vody a přefiltrovány přes stejnou fritu jako filtráty.
6. Frita s nerozpuštěným a pevným podílem (1310MJ1 vyredukované) byla vložena do sušárny při teplotě 110°C a ponechána do následujícího dne. Hmotnost sušiny byla 42,07 g.
7. Vzorek filtrátů označen jako 1310MJ1 FILTRÁT byl odevzdán k ICP OES analýze na zjištění přítomnosti kovů (především mědi) v roztoku.

Tabulka 4 Výsledky analýzy roztoku po cementaci s použitím neušlechtilých kovů z obalu odpadních baterií:

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ1 filtrát	0,455	36150	28045	4078

4.3 Opakovaná cementace mědi práškovým zinkem

1. Byla připravena aparatura upevněná na tyč elektromagnetického míchadla opatřeného vodní lázní, která se skládala skládala z:
 - 1000 ml kulaté baňky se třemi hrdly s filtráty: (1310MJ1 filtrát o hmotnosti 183,05 g a objemu 156 ml, 1310MJ2 proplach+Zn o hmotnosti 407,9 g a objemu 400 ml a 1310MJ2 o hmotnosti 356,06 g a objemu 315 ml). Baňka byla opatřena míchadélkem vejcovitého tvaru a zpětným vzdušným chladičem.
2. Do baňky bylo přidáno 6,5 g zinkového prášku (po přidání zinku směs lehce pěnila).

3. Po 20 minutách bylo přidáno navíc 3,2 g práškového zinku (zinek se rychle rozpustil).
4. Po 50 minutách od posledního přidání zinku bylo přidáno ještě jednou 3,2 g práškového zinku.
5. Směs v baňce byla míchána a pod nasazeným zpětným chladičem a vodní lázeň byla zahřívána na 80°C, po 15 minutách bylo v lázni dosaženo 80°C. Směs byla míchána zahřívána dvě hodiny.
6. Po ukončení ohřevu byla směs vyjmuta z vodní lázně, nechána usadit a suspenze byla přefiltrována přes skládaný filtr přímo do vytárovaného odměrného válce, kde byl určen její objem 825 ml a hmotnost 920,56 g. Vzorek byl po změření hmotnosti a objemu přelit do 1000 ml zásobní lahve.
7. Pod označením 1310MJcementace byl vzorek odevzdán na ICP-OES analýzu pro určení přítomnosti kovů.

Tabulka 5 Výsledky ICP-OES analýzy po zpracování směsí z předešlých experimentů po cementaci

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJcementace	0,576	9044	21880	54700

4.4 Opakované loužení nerozpustného zbytku baterií

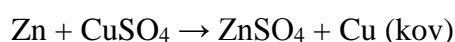
1. Byla připravena aparatura upevněná na tyč elektromagnetického míchadla opatřeného olejovou lázní v nerezovém hrnci, skládající se z:
 - 500 ml kulaté baňky se třemi hrdly opatřené teflonovým míchadélkem vejcovitého tvaru a zábrusovým teploměrem, dále zpětným vzdušným chladičem s nasazenou skleněnou trubicí plněnou granulovaným aktivním uhlím. Další hrdlo baňky bylo uzavřeno skleněnou zábrusovou zátkou.
2. Do 500 ml kulaté baňky se třemi hrdly bylo opatrně nadávkováno 144,01 g nerozpustného zbytku z loužení ozn. 1605BK.
3. Baňka byla ponořena do olejové lázně.
4. Do baňky bylo s pomocí nálevky nadávkováno 500 ml (547,62 g) 1,7M kyseliny sírové (regenerované dialýzou).
5. Směs v baňce se začala míchat a pod nasazeným zpětným chladičem zahřívát na 120°C v olejové lázni, v 9 hodin bylo v lázni dosaženo 120 °C. Teplota směsi postupně stoupala (v 9 hodin 30 minut teplota v baňce dosáhla 80 °C) až na konečnou teplotu 100 °C.
6. Přibývající teplota neměla vliv na míchání, ale směs začínala pěnit, tak byl vzdušný chladič ještě opatřen zábrusovým nástavcem s rezervoárem o objemu 250 ml, na který byla nasazena skleněná trubice plněná granulovaným aktivním uhlím.
7. Pro jistotu byla reakce monitorována ještě dalších 30 minut.
8. V 10 hodin 20minut byl ohřev a míchání vypnut (došlo k naprasknutí baňky) při teplotě v baňce 100°C. Reakční směs volně chladla v olejové lázni přes noc.
9. Filtráty byly odsáty z baňky a přefiltrovány přes fritu pomocí vakuové odsávačky. Objem filtrátů byl 400 ml a hmotnost 484,65 g.

10. Zbýlý pevný podíl a zbytky rozpuštěného vzorku byly propláchnuty destilovanou vodou a přefiltrovány přes stejnou fritu jako filtráty (viz. bod číslo 9). Objem proplachu byl 795 ml a hmotnost 803,56 g.
11. Frita s nerozpuštěným a pevným podílem byla vložena do sušárny při teplotě 110°C a ponechána do následujícího dne. Hmotnost sušiny byla 84,3 g.
12. Vzorek filtrátů označen jako 1310MJ2 FILTRATY a proplach označen jako 1310MJ2 PROPLACH byl odevzdán k ICP OES analýze na zjištění přítomnosti kovů v roztoku.

Tabulka 6 Výsledky analýzy roztoku po loužení zbytku z loužených baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2 filtrát	355,6	6893	35085	38415
1310MJ2 proplach	83,86	369,0	4575	5558

4.5 Cementace mědi z kyselého eluátu alkalických baterií



Tabulka 7 Zanalyzovaný vzorek proplachu roztoku po loužení zbytku z loužených baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2 proplach	83,86	369,0	4575	5558

1. Byla připravena aparatura upevněná na tyč elektromagnetického míchadla, skládající se z:
 - 1000 ml zásobní lahve opatřené teflonovou míchací tyčinkou s proplachem (1310MJ2 proplach) z loužení 1310MJ2 o objemu 745 ml a hmotnosti 803,56 g, do které bylo přidáno 6,54 g práškového zinku.
2. Směs byla 5 hodin a 20 minut míchaná v neuzavřeném stavu (při míchání se vyvíjí vodík, mohlo by dojít k natlakování).
3. Po ukončení míchání se nerozpuštěný podíl usadil na dně lahve a vodná fáze byla přefiltrována do zásobní lahve na analýzu obsahu kovů pod označením 1310MJ2proplach+Zn.

Tabulka 8 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 proplach

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2 proplach+Zn	0,019	394,3	4577	6324

4. Ke zbylému nerozpustnému podílu v 1000 ml lahvi bylo za míchání s použitím nálevky nadávkováno celé množství vzorku 1310MJ2 filtrát o objemu 400 ml a hmotnosti 484,65 g, který obsahoval:

Tabulka 9 Zanalyzovaný vzorek filtrátu po loužení zbytku z loužených baterií

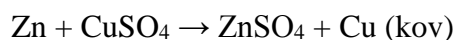
Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2 filtrát	355,6	6893	35085	38415

- Směs pěnila podstatně více než u 1310MJ2 proplach.
- Láhev byla označena 1310MJ2 filtrát+Zn opět nebyla uzavřena (při míchání se vyvíjí vodík, mohlo by dojít k natlakování).
- Reakční směs byla přes noc míchána do následujícího dne.
- Po ukončení míchání se nerozpuštěný podíl usadil na dně lahve a vodná fáze byla přefiltrována do zásobní lahve na analýzu obsahu kovů pod označením 1310MJ2-F+Zn.

Tabulka 10 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 filtrát

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2-F+Zn	6,291	6298	34360	48665

4.6 Opakovaná cementaci mědi z kyselých výluhů baterií s pomocí práškového zinku



- Obsah lahve s vodnou fází po cementaci zinkem ozn. 1310MJ2 proplach+Zn o objemu 760 ml a hmotnosti 773,76 g byl přefiltrován přes skládaný filtr do čisté jedno litrové lahve ozn. 1310MJ2 proplach+Zn pro stanovení zbytkového obsahu kovů na ICP-OES.

Tabulka 11 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 proplach

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2 proplach+Zn	0,019	394,3	4577	6324

- Z 1310MJ2filtrát+Zn bylo odlito po rozmíchání 50 ml (60,76 g) do odměrného válce a toto množství následně bylo přefiltrováno do připravené 50 ml lahvičky s uzávěrem na závit ozn. 1310MJ2filtrát+Zn pro ICP-OES analýzu.

Tabulka 12 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 filtrát

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2-F+Zn	6,291	6298	34360	48665

3. Zbytek vodné fáze 1310MJ2 filtrát+Zn v lahvi byl opatřen teflonovou míchací tyčinkou a vložen do vodní lázně.
4. Směs byla po dobu 60 minut míchána ve vodní lázni temperované na 80°C na elektromagnetickém míchadle.
5. Směs byla vyjmuta z vodní lázně, nechána usadit a vodná fáze byla přefiltrována přes skládaný filtr přímo do litrové zásobní lahve, byl určen její objem 325 ml a hmotnost 399,40 g.
6. Pod ozn. 1310MJ2filtrát+Zn1 byl vzorek odevzdán na ICP-OES analýzu.

Tabulka 13 Výsledky ICP OES analýzy po zpracování výluhů baterií po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2filtrát+Zn

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1310MJ2-F+Zn1	1,195	6332	35455	48985

4.7 Loužení nerozpustného zbytku z loužení baterií 1310MJ2

1. Byla připravena aparatura upevněná na tyč elektromagnetického míchadla opatřeného olejovou lázní v nerezovém hrnci, která se skládala z:
 - 1000 ml kulaté baňky se třemi hrdly s nerozpuštěným podílem 1310MJ2 o hmotnosti 84,3 g, opatřené míchadélkem vejcovitého tvaru a zábrusovým teploměrem, dále zpětným vzdušným chladičem s nasazenou skleněnou trubicí plněnou granulovaným aktivním uhlím. Třetí hrdlo baňky bylo uzavřeno skleněnou zábrusovou zátkou.
2. Baňka byla ponořena do olejové lázně.
3. Do baňky bylo s pomocí nálevky nadávkováno 500 ml (546,28 g) 1,7M kyseliny sírové (regenerované dialýzou).
4. Směs v baňce byla míchána pod nasazeným zpětným chladičem a olejová lázeň byla ze začátku zahřívána na 160 °C, po 40 minutách bylo v lázni dosaženo 120 °C, teplota v baňce dosahovala 100 °C, se zvyšující se teplotou v baňce začínala směs pění.
5. Směs byla ponechána takto po dobu 20 hodin, poté byl ohřev a míchání vypnuty.
6. U filtrátů byl určen objem 423 ml a hmotnost 503,97 g a pod označením 2411MJ-F byl vzorek odevzdán k ICP-OES analýzu obsahu kovů.

Tabulka 14 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po loužení zbytku baterií z 1310MJ2

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2411MJ-F	3556	5136	17860	39090

4.8 Odstraňování Cu z eluátu 2411MJ

Tabulka 15 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po loužení zbytku baterií z 1310MJ2

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2411MJ-F	3556	5136	17860	39090

1. Byla připravena aparatura upevňená na tyč elektromagnetického míchadla opatřeného vodní lázní, která se skládala z:
 - 500 ml kulaté baňky se dvěma hrdly s filtráty 2411MJ-F o hmotnosti 503,97 g a objemu 423 ml, opatřené míchadélkem vejcovitého tvaru a zábrusovým teploměrem, dále zpětným vzdušným chladičem.
2. Do baňky bylo přidáno 6,5 g zinkového prášku (po přidání zinku směs velice pěnila).
3. Směs v baňce byla míchána pod nasazeným zpětným chladičem a vodní lázeň byla zahřívána na 80 °C, po 20 minutách bylo v lázni dosaženo 120°C a po hodině při ukončení ohřevu byla teplota v baňce 73 °C. Se zvyšující se teplotou v baňce se směs ustálila.
4. Směs byla vyjmuta z vodní lázně, nechána usadit a byla přefiltrována přes skládaný filtr přímo do vytárovaného odměrného válce, kde byl určen její objem 409 ml a hmotnost 485,84 g. Vzorek byl po změření hmotnosti a objemu přelit do 500 ml zásobní lahve.
5. Pod označením 2411MJredZn byl vzorek odevzdán na ICP-OES analýzu pro určení přítomnosti kovů.

Tabulka 16 Výsledky po pokusu o odstranění mědi z filtrátů 2411MJ-F

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2411MJ red Zn	851,5	5559	18790	23310

4.9 Separace železa z kyselých výluhů tužkových baterií

4.10 Extrakce železitých iontů trioktylaminem

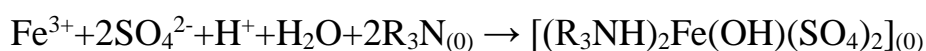
Postup je převzat z publikace Qifeng W. et. Al.: J. Hazard. Mater. 304 (2016) 1-9.

4.11 Pokus o extrakci železitých iontů z výluhu baterií 124BK4 po oxidaci peroxidem vodíku

Tabulka 17 obsah kovů v 1204BK4 po oxidaci peroxidem vodíku

vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]
124 BK4	0,387	9089	9651	6115

1. Byla připravena aparatura upevněná na tyč elektromagnetického míchadla opatřeného vodní lázní v skleněné misce, skládající se z:
 - Zásobní lahve opatřené teflonovou míchací tyčinkou s vodným roztokem z loužení ozn. 1204BK4 o objemu 825 ml a hmotnosti 921,09 g po oxidaci peroxidem vodíku (který převedl železnaté ionty v síranu železnatém obsaženém v kyselém roztoku na ionty železité. Do ní bylo přidáno 100 ml (97,14 g) regenerované organické fáze, obsahující trioktylamin + tributylfosfát dříve použitý pro extrakci železa, po regeneraci mícháním s kyselinou sírovou.
2. Protože pH směsi bylo cca. 1,2, pro dosažení lepší účinnosti separace železitých iontů bylo přidáno do vodné fáze 10 ml (11,38 g) 16 %ní kyseliny sírové.
3. Směs byla intenzivně míchána při teplotě 45-50°C po dobu 35 minut.
4. Míchaná nádoba s extrahovanou směsí byla vyjmuta z vodní lázně, horká voda z vodní lázně byla vylita a do lázně byla napuštěna studená voda. Dvoufázová směs v lahvi po extrakci byla za míchání ochlazená na laboratorní teplotu.
 - Během extrakce probíhala následující reakce (o v závorce znamená organickou vrstvu, do které jsou železité ionty extrahovány):



5. Po ochlazení byla dvoufázová směs přelita do 1 litrové dělicí nálevky, do vytárovaného odměrného válce byla oddělena dolní vodná vrstva a byl stanoven její objem 834 ml a hmotnost 927,6 g, následně bylo změřeno s použitím stolního pH metru pH této vodné vrstvy (1,26).
6. Horní organická vrstva byla shromážděna do skleněné lahve od rozpouštědel (označené MJ org. fáze na regeneraci).

2. extrakce:

1. 210 ml regenerované organické fáze, která obsahovala trioktylamin + tributylfosfát
2. Směs byla 40 minut intenzivně míchána ve vodní lázni temperované na 50 °C.

- Míchaná nádoba s extrahovanou směsí byla vyjmuta z vodní lázně, horká voda z vodní lázně byla vylita a do lázně byla napuštěna studená voda. Dvoufázová směs v lahvi po extrakci byla za míchání ochlazena na laboratorní teplotu.
- Po ochlazení byla dvoufázová směs přelita do 1 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena dolní vodná vrstva a byl stanoven její objem 832 ml a hmotnost 924,07 g, následně bylo změřeno s použitím stolního pH metru pH této vodné vrstvy (1,1).
- Horní organická vrstva byla shromážděna do skleněné lahve od rozpouštědel (označené MJ org. fáze na regeneraci).

3. extrakce:

- U vodné vrstvy z 2. extrakce byla upravena hodnota pH 20 ml (21,2 g) 16 % kyseliny na cca. 0,8.
- Následně bylo do vodné vrstvy přidáno:
 - 100 ml (79,49 g) čerstvého trioktylaminu.
 - A po začátku míchání bylo následně ještě přidáno 100 ml (96,48 g) tributylfosfátu.
- Směs byla intenzivně míchána při teplotě 45-50°C po dobu 30 minut.
- Míchaná nádoba s extrahovanou směsí byla vyjmuta z vodní lázně, horká voda z vodní lázně byla vylita a do lázně byla napuštěna studená voda. Dvoufázová směs v lahvi po extrakci byla za míchání ochlazena na laboratorní teplotu.
- Po ochlazení byla dvoufázová směs přelita do 1 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena dolní vodná vrstva a byl stanoven její objem 820 ml a hmotnost 903,56 g, následně bylo změřeno s použitím stolního pH metru pH této vodné vrstvy (1,2).
- Horní organická vrstva byla shromážděna do skleněné lahve od rozpouštědel (označené MJ org. fáze na regeneraci).
- Vzorek vodné vrstvy byl pod označením 2410MJ VODNÝ roztok odevzdán k ICP OES analýze na zjištění přítomnosti kovů v roztoku.

Tabulka 18 výsledky přítomnosti kovů v roztoku po ICP OES analýze

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2410MJ	0,522	10555	6348	8781

Regenerace roztoku organické fáze:

Tabulka 19 výsledky přítomnosti kovů v roztoku vodné vrstvy po extrakci železa po ICP OES analýze

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2410MJ	0,522	10555	6348	8781

- Byla připravena aparatura upevněna na tyč elektromagnetického míchadla, skládající se z:

- 2500 ml zásobní lahve opatřené teflonovou míchací tyčinkou s vodnou vrstvou 2410MJ o objemu 820 ml a hmotnosti 903,56 g
2. S použitím vytáraného 100 ml odměrného válce bylo odměřeno 60 ml 30 % peroxidu vodíku (hmotnost 65,83 g).
 3. Za míchání byl peroxid vodíku přidáván opatrně (ve vysoké koncentraci peroxid vodíku leptá a bělí) do vodného roztoku.
 4. Směs byla 5 hodin a 20 minut míchaná v neuzavřeném stavu (směs může pěnit a mohlo by dojít k natlakování)
 5. Následně bylo s použitím vytáraného 250 ml odměrného válce změřeno 200 ml (195 g) regenerované organické fáze obsahující TOA:TBP.
 6. Reakční směs byla přes noc míchána do následujícího dne.

4.12 Experiment 1011MJ3

1. Obsah 2,5 litrové lahve s dvoufázovou směsí 1011MJ2 vzniklou mícháním vodné fáze s extrakčním činidlem byl převeden do velké dělicí nálevky a vrstvy od sebe byly opatrně odděleny.
2. Z dolní vodné vrstvy bylo odlito 50 ml (54,0g) do odměrného válce a toto množství následně bylo převedeno do ozn. čisté lahvičky s uzávěrem na závit a ozn. 1011MJ2 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů.

Tabulka 20 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ2

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ2	0,550	10540	5243	9756

3. Horní organická vrstva byla převedena do 500 ml lahve ozn. org. fáze TOA+TBP na regeneraci 1011MJ2.
4. Zbytek dolní vodné vrstvy 1011MJ2 o objemu 815 ml a hmotnosti 899,91 g byl převeden do jedno litrové lahve opatřené teflonovou míchací.
5. Do litrové lahve s vodnou vrstvou bylo přidáno 50 ml (39,16 g) trioktylaminu + 50 ml (46,94 g) tributylfosfátu a směs byla 70 minut míchána na elektromagnetickém míchadle.
6. Po ukončení míchání byla dvoufázová směs přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena dolní vodná vrstva a byl stanoven její objem 805 ml a hmotnost 881,38 g, následně byla vodná vrstva přelita do ozn. lahve 1011MJ3 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů.

Tabulka 21 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ3

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ3	0,560	10455	5394	9689

- Horní organická vrstva byla převedena do 100 ml lahve ozn. org. fáze TOA+TBP na regeneraci 1011MJ3.

4.13 Extrakce Fe ze vzorku 1011MJ3 do trioktylaminu

Tabulka 22 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ3

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ3	0,560	10455	5394	9689

- Byla sestavena aparatura na elektromagnetickém míchadle, skládající se z 1000 ml kulaté baňky upevněné na tyči elektromagnetického míchadla, obsahující elektromagnetické míchadélko vejcovitého tvaru.
- Do baňky byl přelit vzorek vodné vrstvy 1011MJ3 o objemu 805 ml a hmotnosti 881,38 g.
- K vodné vrstvě bylo přidáno 50 ml trioktylaminu (39,34 g) a 50 ml tributylfosfátu (47,73 g)
- Vzorek byl 72 hodin intenzivně míchán na elektromagnetickém míchadle při 720 ot./min.
- Po ukončení míchání byla dvoufázová směs přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena část dolní vodné vrstvy a byl stanoven její objem 66 ml a hmotnost 72,18 g, následně byl tento vzorek vodné vrstvy přefiltrován přes skladný filtr a přelit do ozn. lahve 1011MJ4 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů. Zbylá vodní vrstva byla opět oddělena a přelita zpět do 1000 ml kulaté baňky upevněné na tyči elektromagnetického míchadla, obsahující elektromagnetické míchadélko vejcovitého tvaru.

Tabulka 23 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu o extrakci železa z 1011MJ3

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ4	0,912	10865	5821	9820

- Horní organická vrstva byla převedena do 1000 ml lahve ozn. 1011MJ organika.
- Ke zbylé vodné vrstvě bylo opět přidáno 50 ml trioktylaminu (39,68 g) a 50 ml tributylfosfátu (47,02 g).
- Vzorek byl 12 hodin intenzivně míchán na elektromagnetickém míchadle při 720 ot./min.
- Po ukončení míchání byla dvoufázová směs opět přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena část dolní vodné vrstvy a byl stanoven její objem 35 ml a hmotnost 37,35 g, následně byl tento vzorek vodné vrstvy přefiltrován přes skladný filtr a přelit do ozn. lahve 1011MJ5 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů. Zbylá vodní vrstva byla opět oddělena a přelita zpět do 1000 ml kulaté baňky upevněné na tyči elektromagnetického míchadla, obsahující elektromagnetické míchadélko vejcovitého tvaru.

Tabulka 24 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu extrakci železa z 1011MJ4

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ5	0,937	10975	6014	9737

10. Horní organická vrstva byla převedena opět do stejné 1000 ml lahve ozn. 1011MJorganika.
11. Ke zbylé vodné vrstvě bylo opět přidáno 50 ml trioktylaminu (39,40 g) a 50 ml tributylfosfátu (46,35 g).
12. Vzorek byl 2 hodiny intenzivně míchán na elektromagnetickém míchadle při 720 ot./min.
13. Po ukončení míchání byla dvoufázová směs opět přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytárovaného odměrného válce byla přes skládaný filtr přefiltrována dolní vodná vrstva a byl stanoven její objem 622 ml a hmotnost 668,77 g, následně byla vodná vrstva přelita do 1000 ml lahve ozn. 1011MJ6 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů.
14. Horní organická vrstva byla převedena opět do stejné 1000 ml lahve ozn. 1011MJ organika.

Tabulka 25 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu extrakci železa z 1011MJ5

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1011MJ6	0,941	11025	6005	9934

4.14 Zpracování (regenerace) organické fáze extrakcí do 16 % ní kyseliny sírové, analýza kyselého vodného extraktu

1. Do 500 ml Erlenmeyerovy baňky byla předložena organická fáze 1011MJ organika o objemu 317 ml a hmotnosti 205,21 g, ke které bylo přidáno 100 ml (99,78 g) demi vody a 100 ml (116,29 g) 32 %ní kyseliny sírové (získané přidavkem 100 ml koncentrované H₂SO₄ do 500 ml demi vody a rozmícháním).
2. Dvoufázová směs byla upevněna klemou na elektromagnetické míchadlo, bylo přidáno tyčinkovité míchadélko a směs byla co nejintenzivněji míchána 5 hodin.
3. Po ukončení míchání byla dvoufázová směs přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytárovaného odměrného válce byla oddělena část dolní vodné vrstvy a byl stanoven její objem 192 ml a hmotnost 204,58 g, následně byl tento vzorek vodné vrstvy přelit do ozn. lahve 1201MJ1 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů. Zbylá organická vrstva byla oddělena a přelita zpět do 500 ml Erlenmeyerovy baňky upevněné na tyči elektromagnetického míchadla, obsahující elektromagnetické míchadélko tyčinkovitého tvaru.

Tabulka 26 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1201MJ1

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1201MJ1	<0,05	165,1	23,37	36,02

- Ke zbylé organické vrstvě bylo opět přidáno 100 ml (98,94 g) demi vody a 100 ml (117,49 g) 32 % ní kyseliny sírové
- Po ukončení hodinového míchání byla dvoufázová směs přelita do 2 litrové dělicí nálevky, do vytáraného odměrného válce byla oddělena část dolní vodné vrstvy a byl stanoven její objem 200 ml a hmotnost 215,95 g, následně byl tento vzorek vodné vrstvy přelit do ozn. lahve 1201MJ2 pro ICP-OES analýzu obsahu kovů. Zbylá organická vrstva byla oddělena a přelita do 300 ml zásobní lahve označené 1201MJorg. regenerovaná

Tabulka 27 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1201MJ2

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1201MJ2	0,140	6,264	1,926	1,549

4.15 Separace železa srážením Fe(OH)₃ z kyselého eluátu baterií

Tabulka 28 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku z extrakce zinkouhlíkových AA baterií (viz, kapitola 4)

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1201MJ Zn celuát	38,90	3268	493,4	11180

4.16 Separace železa ve formě Fe(OH)₃:

- Do velké kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním, vložené do velké krystalizační misky, bylo odměřeno 500 ml (593,46 g) zoxidovaného 1201MJZn-Celuát, který byl naředěn 500 ml demineralizované vody.
- Do krystalizační misky byla nalita studená voda a přidán led pro účinné chlazení během postupné neutralizace.
- Do kádinky s připraveným roztokem byl vložen (upevněn na stojanu klemou) vhodný teploměr tak, aby byla jasně čitelná stupnice.
- Za míchání k naředěnému 1201MJZn-Celuátu bylo pomalu s použitím odměrného válce přidáváno dohromady 1179 ml 10 % ního vodného roztoku NaOH tak, aby teplota neutralizované směsi pokud možno nepřekročila 45 °C (maximální dosažená teplota byla 30 °C)
- Po úplném nadávkování a ochlazení reakční směsi na teplotu pod 30 °C byla do vzniklé směsi vložena pH elektroda a změřeno dosažené pH 5,7. Pro účinné selektivní vysrážení Fe(OH)₃ je za potřeba dosáhnout hodnoty pH přibližně 6.
- Následně byla směs ještě nechána 5 minut míchat. Byly připraveny velké skleněné nálevky opatřené skládanými filtry pro následnou filtraci vzniklé sraženiny. Vzniklá suspenze byla následně zfiltrována.
- Vzniklé filtráty o hmotnosti 1971,88 g a objemu 1835 ml byly slity do 2,5 litrové zásobní lahve 1001MJFe a odevzdaný na ICP-OES analýzu pro určení obsahu kovů

Tabulka 29 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku po separaci železa pomocí NaOH

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1001MJ Fe	0,482	<0,05	113,5	2682

4.17 Opakování separace železa ve formě Fe(OH)₃:

1. Do velké kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním, vložené do velké krystalizační misky, bylo odměřeno 500 ml (593,85 g) zoxidovaného 1201MJZn-Celuát, který by naředěn 500 ml demineralizované vody.
2. Do krystalizační misky byla nalita studená voda a přidán led pro účinné chlazení během postupné neutralizace.
3. Do kádinky s připraveným roztokem byl vložen (upevněn na stojanu klemou) vhodný teploměr tak, aby byla jasně čitelná stupnice.
4. Za míchání k naředěnému 1201MJZn-Celuátu bylo pomalu s použitím odměrného válce přidáváno dohromady 600 ml 10 % ního vodného roztoku NaOH tak, aby teplota neutralizované směsi pokud možno nepřekročila 45 °C (maximální dosažená teplota byla 34 °C)
5. Po úplném nadávkování a ochlazení reakční směsi na teplotu pod 30°C byla do vzniklé směsi vložena pH elektroda a změřeno dosažené pH 0,4. Pro účinné selektivní vysrážení Fe(OH)₃ je za potřeba dosáhnout hodnoty pH v rozmezí 3 < pH < 4.
6. Kvůli nízkému pH byl při současném měření pH přidáván s použitím byrety 10%ní NaOH tak dlouho a takové odměřené množství, aby se dosáhlo hodnoty pH ~ 3. Celkem bylo přidáno 664 ml 10%ní NaOH a dosažené pH bylo 6,1 (srážení začalo probíhat až kolem pH 4).
7. Následně byla směs ještě nechána 5 minut míchat. Byly připraveny velké skleněné nálevky opatřené skládanými filtry pro následnou filtraci vzniklé sraženiny. Vzniklá suspenze byla následně zfiltrována.
8. Vzniklé filtráty o hmotnosti 1880,18 g a objemu 1765 ml byly slity do 2,5 litrové zásobní lahve 2701MJFe a odevzdaný na ICP-OES analýzu pro určení obsahu kovů.

Tabulka 30 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku ze separace železa pomocí NaOH

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2701MJ Fe	0,180	<0,25	98,57	2323

4.18 Ověření vlivu ředění na účinnost separace Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií

1. Do velké 3000 ml kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním, vložené do velké krystalizační misky, bylo odměřeno 420 ml (493,72 g) 1201MJZn-Celuát, který byl naředěn 1000 ml (979,28 g) demineralizované vody.

- Do krystalizační misky byla nalita studená voda a přidán led pro účinné chlazení během postupné neutralizace.
- Za míchání k naředěnému 1201MJZn-Celuátu bylo pomalu s použitím odměrného válce přidáváno dohromady 1530 ml 10 % ního roztoku KOH tak, aby pro účinné selektivní vysrážení bylo dosaženo hodnoty pH v rozmezí na $5 < \text{pH} < 6$.
- Následně byla směs ještě nechána 5 minut míchat a poté bylo pomocí pH papírku a následně pH elektrody přeměřeno dosažené pH 6.
- Byly připraveny velké skleněné nálevky opatřené skládanými filtry pro následnou filtraci vzniklé sraženiny. Vzniklá suspenze byla následně zfiltrována a koláče na filtrech byly promyty celkem 200 ml demineralizované vody.
- Vzniklé filtráty o hmotnosti 2502,21 g a objemu 2415 ml byly slity do 2,5 litrové zásobní lahve 2202MJFe a odevzdaný na ICP-OES analýzu pro určení obsahu kovů.

Tabulka 31 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po ověření účinnosti separace Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2202MJ Fe	<0,05	<0,05	47,39	1925

4.19 Srážení manganu (ve formě Mn(OH)₂) s hydroxidem draselným z 2202MJFe

Tabulka 32 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po separaci Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
2202MJ Fe	<0,05	<0,05	47,39	1925

- Do 3000 ml kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním, vložené do velké krystalizační misky, bylo odměřeno 300 ml (316,92 g) 10 % ního roztoku amoniaku KOH, který byl zředěn 500 ml (490,52 g) demineralizované vody.
- Do krystalizační misky byla nalita studená voda pro účinné chlazení během postupné neutralizace.
- Do kádinky s připraveným roztokem KOH byl vložen (upevněn na stojanu klemou) vhodný teploměr tak, aby byla jasně čitelná stupnice.
- Za míchání k připravenému bylo pomalu s použitím odměrného válce přidáváno dohromady 1000 ml (1043,67 g) 2202MJFe tak, aby teplota neutralizované směsi pokud možno nepřekročila 50°C (maximální dosažená teplota byla 21°C).
- Následně byla směs ještě nechána 5 minut míchat a poté bylo pomocí pH papírku a následně pH elektrody změřeno dosažené pH 12,5. Pro účinné selektivní vysrážení je za potřeba dosáhnout hodnoty pH větší než 12.

6. Byly připraveny velké skleněné nálevky opatřené skládanými filtry pro následnou filtraci vzniklé sraženiny. Vzniklá suspenze byla následně zfiltrována a koláče na filtrech byly promyty celkem 200 ml demineralizované vody.
7. Ze vzniklých filtrátů byl odebrán vzorek o hmotnosti 50,76 g a objemu 50 ml takto zfiltrovaný vzorek byl slit do 100 ml zásobní lahve 1003MJMn a odevzdán na ICP-OES analýzu pro určení obsahu kovů.

Tabulka 33 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po separaci Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1003 MJ Mn	<0,01	<0,01	<0,25	172,9
1003 MJ Mn O	0,277	0,574	120,7	200,7

8. Zbytek filtrátů 1003MJMn o hmotnosti 1950,98 g a objemu 1900 ml byl připraven pro odstranění zinku v následujícím experimentu.
9. Nerozpustný zbytek byl následně zaplaven 300 ml 16 % ní kyseliny sírové a 200 ml demineralizované vody. Vzorek byl temperován na 70 °C 3 hodiny ve vodní lázni nechán v litrové kádince macerovat 2 dny. Takto získaný filtrát, který byl dočištěn filtrací přes skládaný filtr, byl doředěn demi vodou na přesně 500 ml objemu a byl označen pro analýzu 1003MJMnO.

4.20 Srážení zinku z alkalických roztoků po separaci železa a manganu z filtrátů 103MJ Mn

1. Do velké 3000 ml kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním, vložené do velké krystalizační misky, bylo pomocí velkého odměrného válce odměřeno 1900 ml (1950,98 g) 1003MJMn.
2. Do krystalizační misky byla nalita studená voda a pro účinné chlazení během srážení.
3. Za míchání bylo k 1003MJMn pomalu s použitím 25 ml odměrného válce přidáváno dohromady 118 ml 16 % ní kyseliny sírové.
4. Po nadávkování kyseliny sírové do reakční směsi byla ve vzniklé suspenzi změřena hodnota pH vložím pH elektrody a výsledné mělo hodnotu 9,1. Pro účinné selektivní vysrážení Zn(OH)₂ je potřeba dosáhnout hodnoty pH přibližně 9 < pH < 9,5.
5. Následně byla směs ještě nechána 5 minut míchat. Byly připraveny velké skleněné nálevky opatřené skládanými filtry pro následnou filtraci vzniklé sraženiny. Vzniklá suspenze byla následně zfiltrována.
6. Vzniklé filtráty o hmotnosti 1920,86 g a objemu 1868 ml byly slity do 2,5 litrové zásobní lahve 1003MJZn a odevzdány na ICP-OES analýzu pro určení obsahu kovů.
7. Nerozpustný zbytek byl následně zaplaven 200 ml 16 % ní kyseliny sírové a 200 ml demineralizované vody. Vzorek byl nechán v litrové kádince macerovat 24 h, následně 2 hodiny temperován na 80 °C. Takto získaný filtrát, který byl dočištěn filtrací přes skládaný papírový filtr, byl označen pro analýzu 1003MJZnO.

Tabulka 34: Výsledky na přítomnost kovů v roztoku po maceraci

Vzorek	Cu [mg.l ⁻¹]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]
1003 MJ Zn	<0,01	<0,01	<0,25	11,60
1003 MJ ZnO	0,036	0,434	<0,25	2194

4.21 Výsledky a diskuse provedených experimentů

V první části experimentů jsme se zaměřili na loužení vyseparované směsi AA a AAA baterií zředěnou kyselinou sírovou a na vyhodnocení obsahu vyloužených kovů v získaném kyselém výluhu s pomocí ICP-OES. Následně jsme ověřovali použití procesu cementace pro separaci rozpuštěné mědi z výluhů baterií. V dalších experimentech jsme prováděli separaci jednotlivých kovů z kyselého výluhu, ověřovali jsme možnost použití extrakce organickým činidlem (trioktylamínem) pro separaci železitých iontů z kyselého vodného roztoku a možnost postupného srážení jednotlivých kovů způsobené úpravou pH získaného výluhu.

Prokázali jsme, že při kyselém loužení ve zředěné kyselině sírové dochází k rozpuštění především zinku a železa, jejichž koncentrace v kyselém výluhu dosahuje až desítek gramů kovu v litru kyselého výluhu, dále manganu (řádově gramy Mn v litru) a pravděpodobně díky oxidačnímu působení MnO₂ i k rozpuštění mědi, jejíž koncentrace v kyselém výluhu dosahovala řádově desítek miligramů v jednom litru výluhu.

Následnou cementací zinkem bylo možné snížit obsah mědi v kyselém výluhu baterií na zlomky miligramů mědi v litru výluhu.

Pro separaci železa od manganu a zinku jsme provedli oxidaci železnatých solí na železité působením peroxidu vodíku, který je z hlediska dopadů na životní prostředí jedním z nejšetrnějších oxidačních činidel, protože jeho případně použité přebytky jsou postupně samovolně přeměňovány na vodu a kyslík.

V rámci řešení této práce jsme ověřovali možnost použití extrakčního postupu pro odstranění železitých solí z kyselých vodných roztoků publikovaného v minulém roce v prestižním časopisu Journal of Hazardous Materials. Autoři této publikace použili trioktylamín ve směsi s tributylfosfátem pro extraktivní separaci železitých solí ze zředěné kyseliny sírové vznikající jako vedlejší produkt při výrobě titanové běloby. Naše experimenty bohužel prokázaly, že tento postup není možné na námi získané kyselé výluhy baterií použít, protože dochází k neselektivní extrakci i dalších rozpuštěných kovů.

Naopak se velmi osvědčila metoda srážení hydroxidu železitého úpravou pH kyselých výluhů tužkových baterií, kdy při úpravě pH na hodnotu 5,5-6 dochází k vysrážení Fe(OH)₃, zatímco manganaté a zinečnaté soli zůstávají rozpuštěné v získaných filtrátech.

Následná separace solí manganu od zinku je založena na úpravě pH do alkalické oblasti, kdy zinek zůstává rozpuštěný, a z alkalického vodného roztoku se selektivně vylučuje hydroxid manganatý.

Zinek je v následném kroku separován neutralizací za vzniku nerozpustného hydroxidu zinečnatého. Zbylé vodné filtráty prakticky neobsahují měď, železo ani mangan a pouze stopy zinečnatých solí (cca. 10 mg Zn/litr). Prokázali jsme, že pokud je při procesech srážení použit hydroxid draselný, lze na konci námi popisovaného procesu recyklace kovů z odpadních baterií získat vodný roztok síranu draselného, který může být vhodným a levným zdrojem síranu draselného použitelného např. pro výrobu hnojiv.

5 ZÁVĚR

V praktické části práce jsme se zaměřili na hydrometalurgickou metodu recyklace kovů z odpadních tužkových zinko-uhlíkových a alkalických baterií bez jejich předchozího zpracování na drtících mechanických zařízeních a energetických výdajů, jež tyto zařízení vyžadují k provozu.

Prokázali jsme, že výše uváděným hydrometalurgickým postupem lze snadno loužit a následně separovat kovy a jejich sloučeniny používané při výrobě zinkouhlíkových a alkalických baterií, přičemž tyto kovy jsou popisovanou metodou separovány ve formě příslušných hydroxidů použitelných pro další metalurgické využití.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Abeceda baterií a akumulátorů: BATTEX. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. BATTEX, spol. s r.o., 0015n. 1. [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.battex.info/?id=220>

Battery and Energy Technologies. *Battery and Energy Technologies: Battery Recycling* [online]. United Kingdom, Chester, 2005 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/recycling.htm>

Battery recycling. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_recycling

Ecobat: zpětný odběr použitých baterií [online]. ECOBAT, s.r.o. Soborská 1302/8, 160 00 Praha 6, 2016 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.ecobat.cz/>

FORMÁNEK, Jiří JANDA a Jitka JANDOVÁ. *Přehled hydrometalurgických technologií pro získávání Zn A Mn Z odpadních alkalických a zinko-chloridových Zn/mno2 baterií*. Referát. 1. Praha: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2012, 6 s.

G & P [online]. 2015 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.g-pbatt.co.uk/recycle>

KAMENICKÁ, B.: *Možnosti hydrometalurgického zpracování použitých baterií*, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2016.

Kovohutě Příbram [online]. 2016 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.kovopb.cz/>

PISTOIA, G., J.-P. WIAUX a S.P. WOLSKY. *Used Battery Collection and Recycling*. 1. Nizozemí: ELSEVIER, 2001. ISBN 978-0-444-50562-0.

Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. QIFENG, Wei, Guo, Chen YONGXING a Ren XIULIAN. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 304. Nizozemí: Elsevier, 2016, s. 1-9 [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438941530176X?showall=true>

Zinko-uhlíkový článek. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Zinkouhl%C3%ADkov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek.

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma alkalické Zn/MnO ₂ baterie (Formánek, Jandová 2012).....	8
Obrázek 2 Schéma zinko-chloridové baterie (Formánek, Jandová 2012).....	9
Obrázek 3 Obecné schéma hydrometalurgického zpracování Zn/MnO ₂ baterií podle práce (Formánek, Jandová 2012)	11

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku z extrakce zinkouhličkových AA baterií .15	
Tabulka 2 Výsledky analýzy roztoku po loužení deseti alkalických AA baterií (VZOREK 1605BK).....15	
Tabulka 3 Výsledky analýzy roztoku po loužení deseti alkalických AA baterií (VZOREK 1605BK).....16	
Tabulka 4 Výsledky analýzy roztoku po cementaci s použitím neušlechtilých kovů z obalu odpadních baterií:16	
Tabulka 5 Výsledky ICP-OES analýzy po zpracování směsí z předešlých experimentů po cementaci17	
Tabulka 6 Výsledky analýzy roztoku po loužení zbytku z loužených baterií18	
Tabulka 7 Zanalyzovaný vzorek proplachu roztoku po loužení zbytku z loužených baterií ...18	
Tabulka 8 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 proplach.....18	
Tabulka 9 Zanalyzovaný vzorek filtrátu po loužení zbytku z loužených baterií.....19	
Tabulka 10 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 filtrát.....19	
Tabulka 11 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 proplach....19	
Tabulka 12 Výsledky ICP OES analýzy po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2 filtrát.....19	
Tabulka 13 Výsledky ICP OES analýzy po zpracování výluhů baterií po cementaci mědi ze vzorku 1310MJ2filtrát+Zn.....20	
Tabulka 14 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po loužení zbytku baterií z 1310MJ220	
Tabulka 15 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po loužení zbytku baterií z 1310MJ221	
Tabulka 16 Výsledky po pokusu o odstranění mědi z filtrátů 2411MJ-F21	
Tabulka 17 obsah kovů v 1204BK4 po oxidaci peroxidem vodíku22	
Tabulka 18 výsledky přítomnosti kovů v roztoku po ICP OES analýze23	
Tabulka 19 výsledky přítomnosti kovů v roztoku vodné vrstvy po extrakci železa po ICP OES analýze23	
Tabulka 20 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ2.24	
Tabulka 21 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ3.24	
Tabulka 22 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1011MJ3.25	
Tabulka 23 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu o extrakci železa z 1011MJ325	
Tabulka 24 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu extrakci železa z 1011MJ426	
Tabulka 25 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů po pokusu extrakci železa z 1011MJ526	
Tabulka 26 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1201MJ1.26	
Tabulka 27 Výsledky ICP OES analýzy na přítomnost kovů v dolní vodné vrstvě 1201MJ2.27	
Tabulka 28 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku z extrakce zinkouhličkových AA baterií (viz, kapitola 4).....27	
Tabulka 29 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku po separaci železa pomocí NaOH.....28	

Tabulka 30 Výsledky analýzy zpracovaného roztoku ze separace železa pomocí NaOH	28
Tabulka 31 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po ověření účinnosti separace Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií	29
Tabulka 32 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po separaci Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií	29
Tabulka 33 Výsledky ICP-OES analýzy na přítomnost kovů po separaci Fe/Mn z kyselých eluátů alkalických baterií	30
Tabulka 34: Výsledky na přítomnost kovů v roztoku po maceraci	31