

## RECOVERY OF COBALT FROM LEACHATE AFTER LEACHING OF THE ACTIVE MATERIAL OF SPENT LITHIUM ACCUMULATORS

### ZÍSKAVANIE KOBALTU Z VÝLUHOV PO LÚHOVANÍ AKTÍVNEJ HMOTY POUŽITÝCH LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

Zita Takáčová<sup>1)\*</sup>, Stanislava Marcišová<sup>1)</sup>, Tomáš Havlík<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – Ferrous Metals and Waste Treatment, Letná 9, 042 00 Košice, Slovakia

\* Corresponding author: e – mail: zita.takacova@tuke.sk, Tel. +421 55 602 2400, Department of Non – Ferrous Metals and Waste Treatment, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovakia

#### Abstract

The work is focused on the Co recovery from solutions by solvent extraction from synthetic solution and leachate after leaching of the active material of spent lithium accumulators in sulfuric acid. The aim was to study the effect of pH on extraction and on stripping separately, which has not yet been published. At the same time, it was verified the effect of the ratio of the inorganic phase to the organic phase during extraction (A: O) and inorganic to the organic phase during stripping (O:A). For experiments was used a synthetic sulphate solution containing 3.8 mg/ml Co and it was studied following condition: pH = 4 – 8, A:O = 0.5, 1, 2, O:A = 0.5, 1, 2. On the basis of the results it was determined the ratio of A:O = 0.5 and O:A = 2 as the constant for experiments with leachate. It was determined considering to the highest Co extraction from synthetic solution and with a view of the fact that it is necessary to obtain a concentrated solution with the lowest volume. Optimal pH for Co recovery from synthetic solution was pH = 8 in the extraction step and pH = 6 in the stripping step with achieving almost 100 % Co extraction efficiency. During Co extraction from leachate containing 5 mg/ml Co was determined the effect of pH = 4 – 8 for recovery Co, Li, Mn and Ni. The highest Co extraction from leachate at pH 8 was achieved, but with Co it was extracted other present metals as well – Ni, Mn, Li. As optimal pH was chosen pH = 7, because nickel remains in the solution and in this way nickel can be effectively separated from cobalt. On the other hand, Mn and Li are extracted at this pH (Mn less than 80 %, Li – 10 %), so it is recommended to remove Mn and Li from leachate before extraction.

**Keywords:** solvent extraction, stripping, cobalt, spent lithium accumulators, Cyanex 272

#### Abstrakt

Práca sa venuje získavaniu kobaltu z roztokov kvapalinovou extrakciou Co zo syntetického roztoku a výluhu po lúhovaní aktívnej hmoty použitých lítiových akumulátorov v roztoku kyseliny sírovej. Cieľom bolo študovať vplyv pH vo fáze extrakcie a fáze stripovania samostatne, ktorý doteraz nebol publikovaný. Zároveň sa experimentálne overil aj vplyv pomeru fáz anorganickej fázy k organickej pri extrakcii (A:O) a organickej fázy k anorganickej pri stripovaní (O:A). Na experimenty sa použil síranový syntetický roztok s obsahom Co 3.8 mg/ml a študované podmienky boli nasledovné: pH = 4 – 8, A:O = 0.5, 1, 2, O:A = 0.5, 1, 2. Na základe získaných výsledkov sa určil pomer A:O = 0.5 a O:A = 2 ako konštantný pre experimenty s reálnym výluhom, keďže pri týchto pomeroch sa dosiahli najvyššie výťažnosti Co s ohľadom na fakt, že snahou je získať čím koncentrovanejší obohatený roztok pri najnižšom objeme. Optimálne pH pre získavanie Co zo syntetického roztoku bolo pH = 8 vo fáze extrakcie a pH = 6 vo fáze stripovania, kedy sa dosiahli takmer 100 % účinnosti extrakcie Co. Pri extrakcii

z reálneho výluhu s obsahom 5 mg/ml Co sa študoval vplyv pH = 4 – 8 na výťažnosť Co, Li, Mn a Ni. Najvyššia výťažnosť Co z reálneho výluhu bola pri pH = 8, avšak spolu s Co sa extrahovali aj ostatné prítomné kovy – Ni, Mn, Li. Za optimálne pH sa zvolilo pH = 7, kedy nikl ostáva vo výluhu a tak ho možno účinne odseparovať od Co. Na druhej strane, Mn a Li sa pri tomto pH extrahujú (Mn necelých 80 %, Li – 10 %), preto sa odporúča pred extrakciou v prvom rade odstrániť z výluhu Mn a Li.

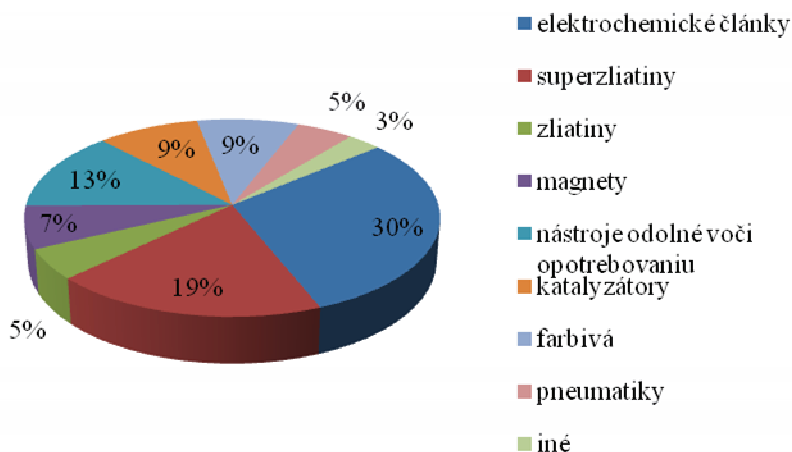
**Kľúčové slová:** kvapalinová extrakcia, stripovanie, kobalt, použité lítiové akumulátory, Cyanex 272

## 1 Úvod

Suroviny kobaltu patria medzi 14 kritických surovín, ktorých zoznam vypracovala Európska komisia na základe ich hospodárskeho významu a ktoré sú vystavené vyššiemu riziku ich nedostatku v prípade prerušenia dodávok [1]. Kobalt možno považovať za strategický kov budúcnosti kvôli stúpajúcemu využitiu, ktoré úzko súvisí s rozvojom technológií. Cena kobaltu je pomerne vysoká, v súčasnosti je to približne 30 USD/kg [2].

Použitie kobaltu je široké, Obr. 1, údaje z roku 2011 hovoria o tom, že až 30 % svetovej produkcie kobaltu sa použije na výrobu elektrochemických článkov [3]. V súčasnosti stále rastie jeho spotreba v tejto oblasti, najmä vo výrobe lítiových akumulátorov (LiA), ktoré sú zdrojom elektrickej energie v mobilných telefónoch, v notebookoch a ďalšej spotrebnej elektronike. Do roku 2015 sa napríklad predpokladá 4 – 10 %-ná ročná miera rastu predaja LiA do mobilných telefónov a notebookov [4]. Rastie aj ich význam pre použitie v hybridných a elektrických vozidlách.

Kým v primárnych surovinách kobaltu je jeho obsah na úrovni 0.06 – 0.7 %, použité LiA obsahujú až 5 – 20 % Co [5 – 7].



Obr. 1 Použitie kobaltu, rok 2011 [7]

Z uvedeného vyplýva, že získavať kobalt z odpadov je dôležité. Zaujímavou druhotnou surovinou pre znovuzískavanie kobaltu sú práve vyššie spomínané použité lítiové akumulátory. Zložkou LiA, ktorá Co obsahuje, je katódový aktívny materiál, ktorý tvorí spolu s anódovým aktívnym materiálom aktívnu alebo „čiernu“ hmotu. Po chemickej stránke sa jedná hlavne o zlúčeninu  $\text{LiCoO}_2$ . Okrem lítiových akumulátorov možno kobalt získať aj z NiCd akumulátorov, kde sa môže nachádzať v množstve 1 – 5 % [8].

Postupy na znovuzískavanie kobaltu z použitých LiA možno rozdeliť na pyrometalurgické a hydrometalurgické. Kým v praxi sa v súčasnej dobe používa najmä pyrometalurgické, prípadne kombinované spracovanie, výskum sa zameriava najmä na sofistikovanejšie hydrometalurgické spracovanie. To zahŕňa lehuovanie zložky použitých LiA, ktorá je nositeľom kobaltu, rafináciu výluhu a následné získavanie kobaltu z výluhu. Lehuovanie prebieha zväčša v kyslom prostredí HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, najčastejšie s prídavkom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ktorý slúži ako redukčné činidlo. Do výluhu prechádzajú aj iné prítomné kovy, napr. Li, Mn, Ni, Cu a podobne. Výluhy s obsahom kobaltu možno následne spracovať zrážaním za pomoci zrážacích činidiel ako NaHS, H<sub>2</sub>S, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, MgO a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, iónovou výmenou alebo kvapalinovou extrakciou. Pri výrobe CoSO<sub>4</sub> sa taktiež uplatňuje aj odparovanie a kryštalizácia [9].

Medzi najpoužívanejšie a najúčinnnejšie postupy získavania kobaltu z roztoku patrí kvapalinová extrakcia, ktorej podstata spočíva v selektívnom oddeľovaní a koncentrovaní kovov z vodných roztokov za pomoci organických činidiel. Kvapalinová extrakcia umožňuje jednak selektívne získavanie kobaltu z roztoku a tiež prináša možnosť účinného oddelenia Co od Ni, ktoré je vďaka podobným vlastnostiam problematické separovať. Výhodou kvapalinovej extrakcie je použitie jednoduchých zariadení, veľká selektivita procesu a flexibilita. Kvapalinová extrakcia je environmentálne prijateľná, pretože použité extrakčné činidlá možno úspešne regenerovať a znovu ich využiť v procese, čím predstavuje tzv. málo odpadovú technológiu. Nevýhodou je najmä vysoká cena a spotreba extrakčných činidiel [10 – 12].

### 1.1 Kvapalinová extrakcia kobaltu – súčasný stav problematiky

Kvapalinová extrakcia pozostáva z nasledovných krokov: extrakcia, scrubbing – čistenie, stripovanie – vymývanie [10]. Na účinnosť a selektivitu extrakcie vplýva pH, teplota, doba extrakcie a prítomnosť ďalších kovov [11, 12].

Kvapalinová extrakcia možno popísať parametrami [13,14]: deliaci pomer, účinnosť extrakcie a separačný faktor.

Medzi komerčne vyrábané činidlá, ktoré slúžia na kvapalinovú extrakciu Co, patrí: Cyanex 272, PC – 88a, D2EHPA [15 – 17]. V súčasnosti patrí medzi najpoužívanejšie komerčné činidlá vo svetovej produkcii kobaltu Cyanex 272, ktorý je predajným produktom spoločnosti Cytec. Cyanex 272 sa vyrába v 85 % koncentrácii a jeho aktívnou zložkou je kyselina bis (2,4,4 – trimethylpentyl) fosfinová. Je činidlom používaným pri separácii kobaltu od niklu zo síranových a chloridových roztokov. Hoci Cyanex 272 je selektívny pre kobalt v prítomnosti niklu, môže extrahovať aj iné kationy v závislosti od pH roztoku, napr. Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> atď. [15].

Laboratórny výskum v oblasti kvapalinovej extrakcie kobaltu sa zameriava najmä na spracovanie výluhov po lehuovaní odpadov s obsahom kobaltu, najmä použitých LiA ako aj NiCd akumulátorov. Tieto výluhy obsahujú okrem kobaltu celý rad ďalších kovov – Li, Mn, Ni, Cu a pod., preto kvapalinová extrakcia predstavuje jednu z možností ako Co z výluhu získať v čo najčistejšej a koncentrovanejšej podobe. Takýto kobaltom obohatený vyrafinovaný roztok sa môže následne spracovať elektrolyticky.

Prehľad študovaných výsledkov laboratórneho výskumu v oblasti kvapalinovej extrakcie Co z výluhov po lehuovaní odpadov s obsahom Co, prípadne zo syntetických roztokov, je uvedený v Tab. 1.

Z prehľadu vyplýva, že vstupnými výluhmi/roztokmi bývajú síranové alebo chloridové výluhy po lehuovaní aktívnej hmoty použitých LiA a NiCd akumulátorov, v niektorých prípadoch autori študujú možnosť získavania Co z výluhov zo syntetických roztokov, ktoré obsahujú Co a Li, Ni a tak napodobňujú zloženie reálneho výluhu. Autori skúmajú vplyv pH, koncentrácie a typu extrakčného činidla, prípadne teplotu či pomer fáz, pričom sa vo viacerých prípadoch podarilo dosiahnuť výťažnosť Co takmer 100 %.

Tab. 1 Prehľad výsledkov laboratórneho výskumu kvapalinovej extrakcie Co z výluhov

Vstup	Sledované podmienky		Optimálne podmienky	Výťažnosť Co [%]	Zdroj
	Extrakcia	Stripovanie			
síranový výluh z lúhovania LiA	0.03 – 0.54M Cyanex 272, pH, 25 – 75 % saponifikácia,	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , O:A = 11.7/1	0.4M Cyanex 272, pH = 5.5 – 6, 50 % saponifikácia	95 – 98	[18]
síranový výluh z lúhovania LiCoO <sub>2</sub>	2 – stupňová extrakcia: 1. fáza 1.5M Cyanex 272, pH = 5 2. fáza: 0.5M Cyanex 272, pH = 5.35	0.1 – 0.75M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , O:A=1	0.5 M Cyanex 272	> 99 %	[19]
syntetický síranový roztok Co <sup>2+</sup> a Li <sup>+</sup>	c Na – Cyanex 272, pH, teplota, c Co <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub>	0.03M Na – Cyanex 272, pH = 5	> 99 %	[20]
syntetický síranový roztok (5 g/l Co a Ni)	Cyanex 272, Cyanex 302 D2EHPA, T = 25, 40, 60 °C, pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l	D2EHPA < D2EHPA – Cyanex 272 < D2EHPA – Cyanex 302	neuveďené	[21]
síranový výluh z NiCd akumulátorov	0.1 – 0.6M Cyanex 272, pH	pH = 1	3 – stupňová extrakcia, 0.03M Cyanex 272, pH = 5.8	> 99 %	[22]
chloridový výluh z NiCd akumulátorov	c TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272, pomer fáz, pH = 1.57 – 6.03	1M HCl, pH = 1 – 2, O:A = 1:1, 2:1	Cyanex 272, pH = 5.78, A:O = 1	99.9 %	[23]
síranový výluh z NiCd akumulátorov	c Cyanex 272, pH	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , A:O = 0.4, v 3 stupňoch	0.5M Cyanex 272	99.5 %	[24]

V študovaných článkoch je minimum informácií o vplyve pH na účinnosť extrakcie Co a účinnosť stripovania Co samostatne. Štúdiom vplyvu pH na účinnosť extrakcie a stripovania Co osobitne by bolo možné určiť vhodné pH na extrakciu a na následné stripovanie. Takýmto spôsobom by sa dosiahla vysoká selektivita procesu a vysoké výťažnosti Co bez potreby ďalších intenzifikačných prvkov, ako je napr. vyššia teplota a koncentrácia extrakčného činidla. Pomerne málo publikácií sa venuje štúdiu spoluextrakcie ďalších kovov s Co, ktoré sú v aktívnej hmote prítomné okrem Ni – Li a Mn. Okrem toho je potrebné overiť vplyv pomerov fáz A:O a O:A, ktoré sú dôležité najmä kvôli ekonomike procesu. Na základe uvedeného sa určili nasledovné ciele tejto práce:

- sledovať vplyv pH na účinnosť extrakcie kobaltu zo syntetického roztoku použitím Cyanex 272 samostatne vo fáze extrakcie a vo fáze stripovania pri teplote okolia a nízkej koncentrácii Cyanex 272,
- študovať vplyv pomeru A:O vo fáze extrakcie a O:A vo fáze stripovania zo syntetického roztoku na účinnosť procesu,
- stanoviť optimálny pomer A:O a O:A, ktorý sa použije na experimenty s reálnym výluhom,
- študovať vplyv pH na účinnosť extrakcie Co a vybraných sprievodných kovov na reálnom výluhu.

## 2 Experimentálne štúdium

### 2.1 Materiál a metódy

Na experimenty sa použil syntetický roztok kobaltu, aby sa vylúčil vplyv sprievodných kovov na účinnosť extrakcie Co a výluh po lúhovaní aktívnej hmoty použitých LiA, kde bolo možné porovnať správanie sa kobaltu pri extrakcii z čistého roztoku a z roztoku s obsahom ďalších kovov. V oboch prípadoch bola médiom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Syntetický roztok sa získal lúhovaním zmesi Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> v 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pričom bola snaha o získanie roztoku s obdobnou koncentráciou ako majú reálne výluhy (3.5 – 5 mg/ml). Koncentrácia Co v syntetickom roztoku Co bola 3.7 mg/ml a pH = 0.55. Reálny výluh pochádzal z lúhovania jemnej frakcie (-0.71 +0 mm) tzv. aktívnej hmoty použitých LiA v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a obsahoval 5 mg/ml Co, 0.9 mg/ml Li, 0.6 mg/ml Ni a 0.5 mg/ml Mn.

Ako extrakčné činidlo sa použil Cyanex 272, pričom kvapalinová extrakcia Co prebieha podľa vzťahu [25]:



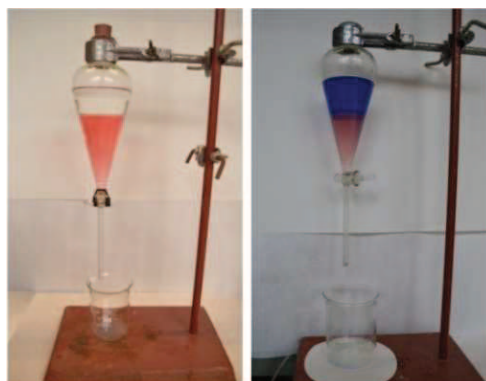
Na úpravu pH sa použili 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 250 g/l NaOH. Pre všetky experimenty so syntetickým výluhom sa použili nasledovné konštantné podmienky: extrakčné činidlo 0.1M roztok Cyanex 272 v petroleji, doba extrakcie 15 min, stripovacie činidlo 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s pH = 0.14, doba stripovania 10 min., teplota 20 °C. Študoval sa vplyv pH (4 – 8) na účinnosť extrakcie a stripovania, vplyv pomeru A:O vo fáze extrakcie (0.5, 1, 2) a pomeru O:A = 0.5, 1, 2 vo fáze stripovania.

Pre experimenty s reálnym výluhom sa použili konštantné podmienky rovnaké ako u syntetického roztoku a navyše bol konštantný aj pomer A:O pri extrakcii = 0.5 a pomer O:A pri stripovaní = 2. Tieto hodnoty pomerov A:O a O:A sa určili za najvhodnejšie na základe výsledkov experimentov so syntetickým roztokom, pri ktorých sa dosiahla takmer 100 %-ná výťažnosť Co. Študoval sa vplyv pH = 4 – 8 na účinnosť kvapalinovej extrakcie a stripovania.

Postup pri realizácii experimentov extrakcie bol nasledovný: do deliaceho lievika sa nalial potrebný objem organického činidla a roztoku/výluhu, ktorý mal pH upravené na požadovanú hodnotu pomocou roztoku NaOH s koncentráciou 250 g/l. Po prvotnom pretrepaní a oddelení fáz sa opätovne zisťovalo pH anorganickej fázy, ktoré spočiatku výrazne klesalo, takže sa znovu upravovalo na požadovanú hodnotu až do momentu, kedy sa dosiahlo rovnovážne pH (t.z. po pretrepaní sa už nemenilo). Po ustálení pH sa pristúpilo k realizácii samotnej extrakcie, kedy sa roztoky v deliacom lieviku umiestnili do trepačky na dobu 15 minút. Potom nasledovalo oddeľovanie fáz pomocou deliaceho lievika. Stripovanie sa realizovalo obdobným postupom, avšak bez úpravy pH roztoku.

Na obsah Co sa pomocou AAS analyzovali iba anorganické (vodné) roztoky, po extrakcii – ochudobnená anorganická fáza, po stripovaní – obohatená anorganická fáza. V prípade experimentov s reálnym výluhom sa stanovoval okrem Co aj obsah Li, Mn a Ni, ktoré sa môžu kvapalinovej extrakcie zúčastňovať a vplývať na účinnosť extrakcie Co.

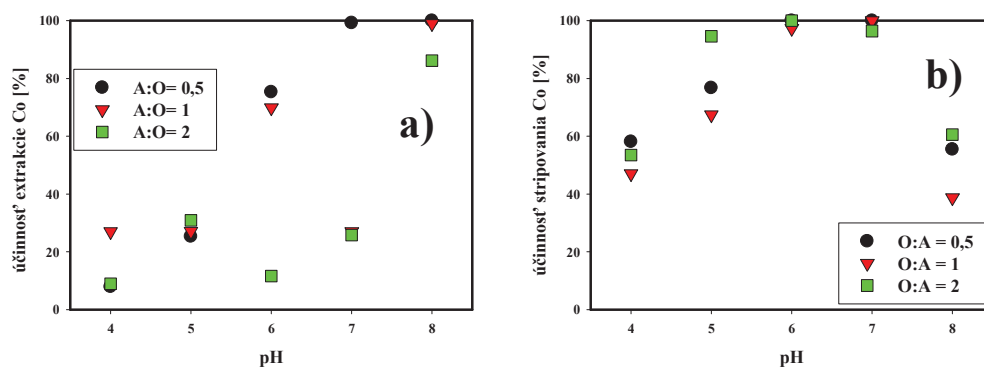
Na Obr. 2 sú znázornené obe fázy v deliacom lieviku a) pred kvapalinovou extrakciou, b) po extrakcii.



Obr. 2 Anorganická a organická fáza a) pred kvapalinovou extrakciou, b) po extrakcii

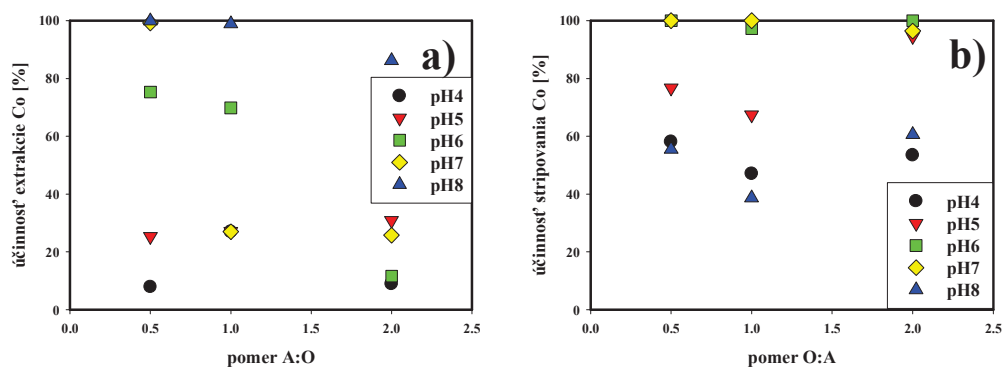
## 2.2 Dosiahnuté výsledky

Závislosť účinnosti extrakcie a stripovania Co zo syntetického roztoku od pH je na Obr. 3 a – b.



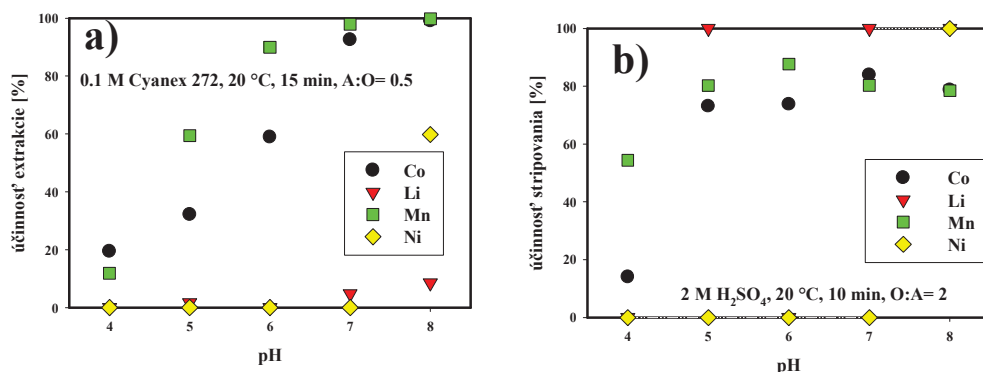
Obr. 3 Závislosť účinnosti a) extrakcie Co; b) stripovania Co od pH (syntetický roztok)

Závislosť účinnosti extrakcie a stripovania Co zo syntetického roztoku od pomeru A:O a pomeru O:A je na obr. 4 a – b.



Obr. 4 Závislosť účinnosti a) extrakcie Co; b) stripovania Co od pomeru fáz (syntetický roztok)

Závislosť účinnosti extrakcie a stripovania Co a ďalších kovov (Li, Mn, Ni) od pH pri experimentoch s reálnym výluhom je na Obr. 5 a – b.



Obr. 5 Závislosť účinnosti a) extrakcie b) stripovania Co, Li, Mn a Ni od pH (reálny výluh)

### 3 Diskusia

Práca bola rozdelená na 2 celky – na štúdium kvapalinovej extrakcie Co zo syntetického roztoku a z reálneho výluhu, ktorý pochádzal z lúhovania aktívnej hmoty použitých LiA.

Z výsledkov experimentov kvapalinovej extrakcie Co zo syntetického roztoku sa zistilo, že extrakcia najlepšie prebieha pri pH = 8, kedy sa do organickej fázy prevedie takmer 100 % Co. Tiež sa potvrdilo, že pomer fáz vplyva na účinnosť extrakcie, pričom sa za optimálny určil A:O = 0.5 napriek zvýšenej spotrebe organickeho činidla, keďže sa dá po stripovaní regenerovať a znovu používať. Pre fázu stripovania je najvhodnejší pomer O:A = 2 s takmer 100 % účinnosťou s ohľadom na získanie anorganického roztoku s nižším alebo totožným objemom, ako bol objem vstupného syntetického roztoku. Stripovanie Co prebehlo s najvyššou účinnosťou pri pH = 6, kedy sa dosiahla až 100 % výťažnosť kobaltu.

Pri experimentoch s reálnym výluhom sa použil pomer A:O = 0.5 a O:A = 2 ako konštantný, ktorý sa určil za optimálny v predchádzajúcich experimentoch. Sledoval sa vplyv pH na účinnosť extrakcie Co a ostatných sprievodných kovov. Rovnako ako pri syntetickom roztoku, aj v prípade reálneho výluhu, sa dosiahli takmer 100 % účinnosti extrakcie Co pri pH = 8, avšak nevýhodou je, že spolu s Co sa do organickej fázy previedlo takmer 100 % Mn a 60 % Ni. V menšej miere sa do organickej fázy dostane Li (maximálne necelých 10 % pri pH = 8). Pri pH = 7, kedy sa dosiahne 90 % výťažnosť Co, 100 % Mn a 5 % Li, zatiaľ čo Ni ostáva neextrahovaný v syntetickom roztoku. Preto za optimálne pH možno pre fázu extrakcie z tohto dôvodu považovať pH = 7.

Pri stripovaní sa najvyššie výťažnosti Co dosahujú pH = 6 – 7, kedy sa späť do vodnej fázy prevedie okolo 80 % Co. Nevýhodou aj v tomto prípade je, že sa ľahko stripujú aj ostatné kovy, Mn takmer na 80 %, Li až 100 %. Z uvedeného vyplýva, že pre účinnú separáciu týchto kovov z výluhu je potrebné v prvom rade odstrániť Mn, prípadne Li.

### 4 Záver

Zo štúdie vyplynuli nasledovné závery a odporúčania:

- Optimálne pomery fáz s ohľadom na spotrebu činidiel a ekonomiku procesu sú A:O = 0.5, O:A = 2.
- Extrakcia a stripovanie Co neprebiehajú rovnako úspešne pri rovnakých hodnotách pH ani zo syntetického ani z reálneho výluhu. Z tohto dôvodu by pri spracovaní výluhu po lúhovaní aktívnej hmoty LiA bolo vhodné vykonať extrakciu pri vhodnom



pH = 7 – 8 a pred stripovaním ho upraviť na hodnotu, pri ktorej prebieha stripovanie účinnejšie pH = 6 – 7.

- Ďalšou možnosťou je použiť koncentrovanejšie stripovacie činidlo ako je 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resp. s pH < 0.14 bez nutnosti upraviť pH pred stripovaním. Nevýhodou by však bolo zriedenie roztoku.
- Pri extrakcii výluhov z lúhovania aktívnej hmoty LiA sa spoluextrahujú s Co aj Mn, Ni a Li. Ni ostáva neextrahovaný až do pH < 8, preto sa za optimálnu hodnotu pH dá považovať pH = 7, kedy sa dosahujú 90 % výťažnosti Co.
- Sprievodné kovy znižujú aj účinnosť stripovania Co o 20 %. Dôvodom je pravdepodobne spotreba kyseliny na ich stripovanie. Preto sa odporúča pred extrakciou realizovať získavanie Li a Mn z výluhu napr. zrážaním.
- Nikel nie je potrebné pred kvapalinovou extrakciou odstrániť, keďže jeho výťažnosť je nulová prakticky až do pH = 8, takže pri voľbe pH < 8 je separácia Co od Ni úspešná.

#### PodĎakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

#### 5 Použitá literatúra

- [1] Critical raw materials for the EU, Report of the Ad – hoc Working Group on defining critical raw materials. [online]. Dostupné na <[http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index_en.htm)>.
- [2] Latest LME Cobalt prices. [online]. Dostupné na <[http://www.lme.com/minor/metals/Cobalt\\_Prices.asp](http://www.lme.com/minor/metals/Cobalt_Prices.asp)>.
- [3] Cobalt supply and demand 2011. [online]. Dostupné na <<http://www.thecdi.com/general.php?r=LHENJWIEAG>>.
- [4] The Portable Rechargeable Battery (PRB) market in Europe (2008 – 2015) [online]. Dostupné na <[http://www.rechargebatteries.org/Portable\\_Rechargeable\\_Battery\\_Market\\_in\\_Europe\\_\\_2008-2015\\_-\\_Jan\\_2011.pdf](http://www.rechargebatteries.org/Portable_Rechargeable_Battery_Market_in_Europe__2008-2015_-_Jan_2011.pdf)>.
- [5] J. Kang et al: Hydrometallurgy, 100, 2010, p. 168 – 171.
- [6] S. M. Shin et al: Hydrometallurgy, 79, 2005, p. 172 – 181.
- [7] A. Miškuřová, T. Havlík, M. Petrániková, D. Oráč: *Perspektívy získavania Ni a Co z použitých batérií na Slovensku*, In: Medzinárodná konferencia – Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, 21. – 24. apríl 2009, Sklené Teplice, p. 120 – 132, ISBN 978-80-89284-27-6.
- [8] Cobalt research. [online]. Dostupné na <<http://www.bhpl.biz/projects/cobalt-deposits/cobalt-research>>.
- [9] Nickel and cobalt. [online]. Dostupné na <<http://www.ionteching.com/?page%20id=60&lang=en>>.
- [10] Solvent Extraction is a Unit Operation used in Hydrometallurgy for the Separation, Purification, and Recovery of Metals from Solutions. [online]. Dostupné na <<http://www.sxkinetics.com/sxprocess.htm>>.
- [11] Metallurgy and Materials Technology. [online]. Dostupné na <<http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/Solvent%20Extraction.htm>>.
- [12] Optimize liquid – liquid extraction. [online]. Dostupné na <<http://www.cheresources.com/content/articles/separationtechnology/optimize-liquid-liquid-extraction?pg=3>>.
- [13] Separations processes in analytical chemistry. [online]. Dostupné na <<http://www.cdc.gov/niosh/pdfs/74-177-i.pdf>>.



- [14] Chapter 2. Solvent extraction. [online]. Dostupné na <<http://pr.hec.gov.pk/Chapters/736S-2.pdf>>.
- [15] Cytec. CYANEX® 272 Extractant. [online]. Dostupné na <<<https://www.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>>>.
- [16] Chemserve Co., LTD. [online]. Dostupné na <<http://chemsv.com/pc88a.html>>.
- [17] Chemorex D2EHPA. [online]. Dostupné na <<http://www.chemorama.com/chemorex%20D2hepa.html>>.
- [18] J. Kang et al: Hydrometallurgy, 100, 3 – 4, 2010, p. 168 – 171.
- [19] B. Swain et. al: Journal of Power Sources, Vol. 167, Iss. 2, 15 May 2007, p. 536 – 544.
- [20] B. Swain et. al: Hydrometallurgy, Volume 84, Iss. 3 – 4, November 2006, p. 130 – 138.
- [21] D. Darvishi et. al: Hydrometallurgy, Vol. 77, Iss. 3 – 4, June 2005, p. 227 – 238.
- [22] B. Ramachandra Reddy et. al: Journal of Power Sources, Vol. 161, Iss. 2, 27 October 2006, p. 1428 – 1434.
- [23] B. Ramachandra Reddy et. al: Hydrometallurgy, Vol. 77, Iss. 3 – 4, June 2005, p. 253 – 261.
- [24] C. A Nogueira et. al: Hydrometallurgy, Vol. 52, Iss. 3, June 1999, p. 267 – 287.
- [25] P. K. Parhi et al: Separation and Purification Technology, 59, 1, 2008, p. 310 – 317.