



**Joanna Kończyk<sup>1</sup>, Agnieszka Sobianowska-Turek<sup>2</sup>,  
Katarzyna Sobianowska<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie  
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, e-mail: j.konczyk@ajd.czyst.pl*

<sup>2</sup> *Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów  
Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska  
Plac Grunwaldzki 9, 50-370 Wrocław*

<sup>3</sup> *Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej  
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska  
ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław*

## ODZYSK NIKLU, KADMU I KOBALTU ZE ZUŻYTYCH BATERII

**Streszczenie.** W pracy zaproponowano czteroetapowy proces odzysku niklu, kadmu i kobaltu ze zużytych baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) oraz niklowo-wodorkowych (Ni-MH) obejmujący obróbkę mechaniczną, kwaśne ługowanie odpowiednio przygotowanych odpadów bateryjnych, ekstrakcję rozpuszczalnikową badanych metali przy użyciu tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu oraz reekstrakcję metali do fazy wodnej. Ponadto, w celu optymalizacji procesu, określono wpływ wybranych parametrów, takich jak: temperatura początkowa i czas prowadzenia ługowania, rodzaj kwasu mineralnego oraz pH fazy wodnej i stężenie ekstrahenta na wydajność i selektywność odzysku badanych metali.

**Słowa kluczowe:** zużyte baterie, kwaśne ługowanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, nikiel, kadm, kobalt, rezorcyn[4]aren.

## NICKEL, CADMIUM AND COBALT RECOVERY FROM SPENT BATTERIES

**Abstract.** Presented work describes four-step recovery process of nickel, cadmium and cobalt from Ni-Cd and Ni-MH batteries. The process consists of mechanical treatment,

acid leaching, solvent extraction with the use of tetratiophosphorylated resorcin[4]arene and reextraction of the metal ions to aqueous phase. Additionally, in order to optimize the process, effect of some parameters, such as temperature and duration time of the leaching, the type of mineral acid, pH of aqueous phase and extractant concentration on efficiency and selectivity of metal recovery was determined.

**Keywords:** spent batteries, acid leaching, solvent extraction, nickel, cadmium, cobalt, resorcin[4]arene.

## Wprowadzenie

Ponad 80% baterii używanych w Polsce to baterie jednorazowe, które, wyrzucane wraz z odpadami komunalnymi na składowisko odpadów, stanowią poważne zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Niezależnie od rodzaju baterii, jednymi z ich głównych składników są metale ciężkie i ich związki o właściwościach toksycznych, a niekiedy również mutagennych i rakotwórczych.

Coraz wyższa społeczna świadomość ekologiczna mieszkańców naszego kraju prowadzi do stopniowego wzrostu liczby zbieranych zużytych baterii i akumulatorów przenośnych [1–5]. Po wstępnej segregacji mogą być one poddawane procesom recyklingu i odzysku materiałów wchodzących w ich skład, również metali ciężkich. Dzięki odpowiedniej obróbce hydrometalurgicznej [6–8], niebezpieczne odpady bateryjne mogą stać się źródłem wielu metali jako cennych produktów mogących znaleźć zastosowanie w różnych przemysłowych technologiach produkcyjnych, np. w produkcji materiałów ferrytowych [9] czy nawozów mineralnych [10].

Stosowane obecnie baterie dzieli się, ze względu na sposób ich działania, na trzy rodzaje: ogniwa pierwotne, wtórne oraz paliwowe [11]. Ogniwa pierwotne, to rodzaj baterii, które po wyczerpaniu nie nadają się już do użytku, gdyż po przereagowaniu nie ma możliwości ponownego przekształcenia produktów w substraty. Należą do nich baterie cynkowo-węglowe (Zn-C), cynkowo-manganowe (Zn-Mn, alkaliczne) oraz cynkowo-powietrzne (Zn-Air). Z kolei w ogniwach wtórnych, nazywanych też odwracalnymi, ładowalnymi lub akumulatorami, budowa zastosowanych elektrod umożliwia ich regenerację po odwróceniu reakcji chemicznej. W procesie ładowania akumulator zasilany jest prądem elektrycznym, co powoduje przepływ jonów z katody do anody. Do tego rodzaju baterii zaliczane są baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd), niklowo-wodorkowe (Ni-MH) oraz litowo-jonowe (Li-ion). Sposób działania ogniwa paliwowego polega na spalaniu paliwa dostarczanego do ogniwa w sposób ciągły z zewnątrz. Paliwo ulega utlenieniu na anodzie, natomiast na katodzie zachodzi redukcja (zwykle tlenu) i uwalniany jest produkt reakcji [12].

Skład materiałowy baterii niklowo-kadmowych, niklowo-wodorkowych oraz litowo-jonowych trzech różnych producentów przedstawili w swojej pracy Mantuano i współ. [13]. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy ustalili, że w skład badanych baterii Ni-Cd, Ni-MH oraz Li-ion wchodzi średnio:  $47 \pm 7\%$  proszku bateryjnego,  $24 \pm 3\%$  odpadów stalowych,  $23 \pm 8\%$  polimerów oraz  $3 \pm 2\%$  papieru. W tabeli 1 przedstawiono skład materiałowy baterii Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion trzech różnych producentów. Dane te wskazują na znaczne różnice w składzie baterii różnego typu oraz jedynie nieznaczne różnice w składzie baterii tego samego typu pochodzących od różnych producentów, co świadczy o konieczności segregacji baterii różnego typu z pominięciem segregacji na produkty pochodzące od różnych producentów. Przedstawione dane wskazują jednoznacznie, że poddane badaniom baterie zawierają głównie metale, takie jak: kadm, nikiel i kobalt. O ile nikiel i kobalt można zaliczyć do cennych substratów mogących znaleźć zastosowanie w technologiach produkcyjnych, o tyle zagospodarowanie mieszaniny tych metali z kadmem może być problematyczne ze względu na szczególną toksyczność kadmu zaliczanego do tzw. substancji priorytetowych [14]. Celowym jest zatem, ze względów zarówno ekonomicznych jak i ekologicznych, selektywne wydzielenie powyższych metali ze strumienia zużytych baterii Ni-Cd, Ni-MH oraz Li-ion.

## **Materiały**

### **Materiał badawczy**

Badany materiał stanowiły zużyte baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) oraz niklowo-wodorkowych (Ni-MH) typu R6 (standard AA) kilku producentów, pochodzących z punktów selektywnej zbiórki rozmieszczonych na terenie województwa dolnośląskiego.

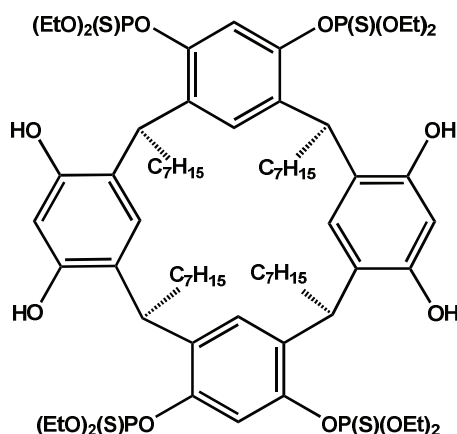
### **Odczynniki chemiczne**

Do przygotowania roztworów wodnych użyto wody dejonizowanej o średnim przewodnictwie właściwym w temperaturze  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nie przekraczającym  $0,1\text{ }\mu\text{S/cm}$ , kwasów: solnego, azotowego(V), siarkowego(VI) oraz wodorotlenku sodu o czystości analitycznej firmy POCH. Fazę organiczną w ekstrakcji rozpuszczalnikowej stanowił chloroformowy roztwór tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu o strukturze przedstawionej na rysunku 1. Ekstrahent ten został zsyntezowany zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy Schantwinkela i in. [15].

Tab. 1. Skład materiałowy (w % wag.) baterii Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion trzech różnych producentów [13]

Metal	Bateria Ni-Cd				Bateria Ni-MH				Bateria Li-ion			
	I	II	III	Srednia zawartość	I	II	III	Srednia zawartość	I	II	III	Srednia zawartość
Al	0,01	0,02	0,03	0,02 ± 0,01	0,81	0,94	0,85	0,9 ± 0,1	10,0	6,5	6,6	8 ± 3
Cd	39,4	35,3	28,4	34 ± 8	0,01	ND	ND	< 0,01	0,03	0,01	0,03	0,02 ± 0,02
Co	2,08	2,56	1,43	2,0 ± 0,8	5,64	6,16	6,64	6,1 ± 0,7	42,9	30,8	34,2	36 ± 9
Cu	0,03	-	-	0,03	0,02	-	-	0,02	13	-	-	13
Fe	0,01	0,03	0,04	0,03 ± 0,02	0,09	0,06	0,15	0,10 ± 0,07	0,03	0,06	0,10	0,06 ± 0,05
Li	0,05	0,07	0,04	0,05 ± 0,02	0,05	0,07	0,10	0,07 ± 0,04	8,88	2,48	2,45	5 ± 6
Mn	ND	0,01	ND	< 0,01	1,11	1,37	2,62	2 ± 1	ND	ND	0,01	< 0,01
Ni	14,3	19,8	33,3	22 ± 14	46,8	52,8	47,9	49 ± 5	0,02	0,02	0,02	0,02
Pb	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	0,03 ± 0,07	ND	ND	ND	ND
Zn	0,90	0,01	0,03	0,3 ± 0,08	1,56	0,01	1,13	1 ± 1	0,01	ND	ND	≤ 0,01

ND – nie wykryto



Rys. 1. Struktura ekstrahenta

## Metodyka badań

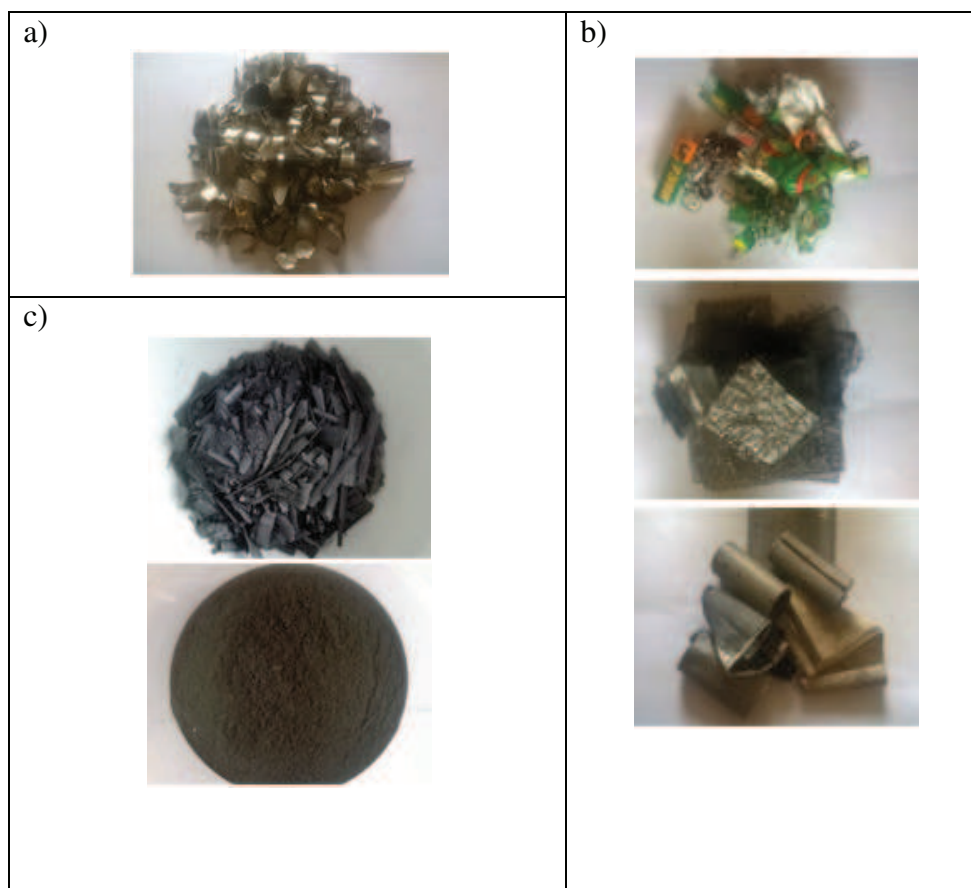
### Etap I – obróbka mechaniczna

Zużyte ogniwa wstępnie poddawane były obróbce mechanicznej, w wyniku której uzyskano trzy frakcje materiałowe: frakcję ferromagnetyczną, którą stanowiły stalowe obudowy zużytych ogniw (rys. 2a); frakcję diamagnetyczną, którą stanowiły obudowy i drobne elementy z tworzywa sztucznego, siatki nylonowe oraz papier (rys. 2b) oraz frakcję paramagnetyczną zawierającą tzw. „czarną masę baterijną” (rys. 2c).

Do dalszych badań wykorzystana została zhomogenizowana frakcja paramagnetyczna („czarna masa bateryjna”) zawierająca 636,1 g niklu, 22,43 g kadmu oraz 47,05 g kobaltu w kilogramie „czarnej masy bateryjnej”.

### Etap II - Kwaśne ługowanie

Do zlewki szklanej zawierającej 100 cm<sup>3</sup> 2 M roztworu kwasu mineralnego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> lub HCl) o określonej temperaturze początkowej (T<sub>p</sub>) dodawano każdorazowo 10,0 g „czarnej masy bateryjnej”. Proces prowadzono przez określony czas (t = 15, 30 lub 60 min), przy zachowaniu stałej szybkości mieszania zawartości zlewki (100 obr/min) i stałej temperaturze układu, zapewnianych dzięki wykorzystaniu mieszadła magnetycznego z funkcją grzania. Po przeprowadzonym procesie kwaśnego ługowania próby filtrowano, a pozostałą masę baterijną przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną. Uzyskane filtry przenoszono ilościowo do kolb miarowych, rozcieńczano do objętości 200 cm<sup>3</sup>, a następnie uzyskane roztwory poddawano analizie na zawartość jonów niklu, kadmu oraz kobaltu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) przy użyciu spektrometru Solaar 939 firmy Unicam.



Rys. 2. Frakcja ferromagnetyczna (a), frakcja diamagnetyczna (b) oraz frakcja paramagnetyczna (c), uzyskane po obróbce mechanicznej zużytych baterii Ni-Cd i Ni-MH

### **Etap III - Ekstrakcja rozpuszczalnikowa**

Ekstrakcję rozpuszczalnikową jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) prowadzono z 10-krotnie rozcieńczonego wodą dejonizowaną roztworu uzyskanego w wyniku ługowania zużytych baterii 2 M kwasem solnym. pH fazy wodnej korygowano w zakresie 1,0–5,5 przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu. Fazę organiczną stanowił  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M roztwór rezorcyn[4]arenu w chloroformie, z wyjątkiem badań wpływu stężenia ekstrahenta, gdzie zastosowano roztwory organiczne o stężeniach w zakresie  $5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$  M. W kolbach stożkowych umieszczano równe objętości (po  $10 \text{ cm}^3$ ) fazy wodnej i fazy organicznej, po czym zawartość kolb wytrząsano w temperaturze  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  przez 2 godziny z częstotliwością 200 drgań na minutę. Metodykę procesu ekstrakcji opisano szczegółowo w pracy [16].

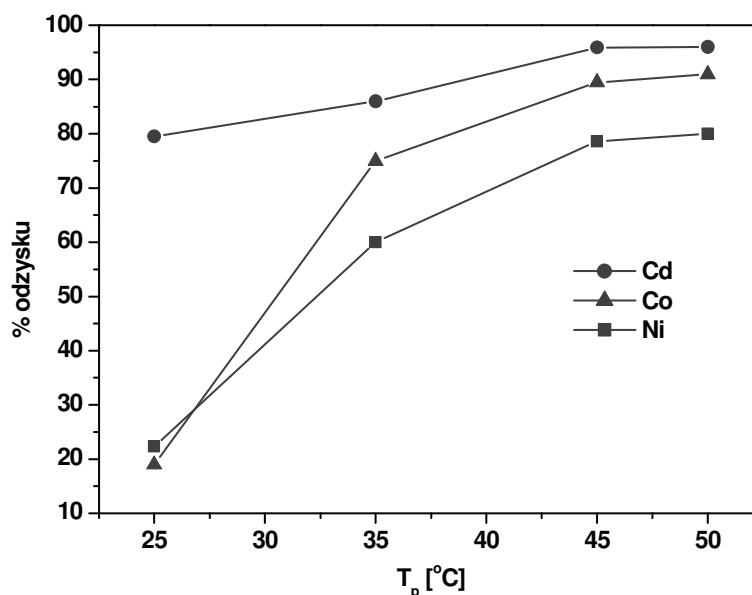
#### Etap IV - Reekstrakcja

Fazę organiczną w procesie reekstrakcji stanowiły poekstrakcyjne roztwory chloroformowe zawierające badane metale w postaci metalokompleksów z rezorcyn[4]arenem. Fazą wodną były roztwory kwasu siarkowego(VI) o stężeniach w zakresie 0,1–2,0 M.

W kolbach stożkowych umieszczano równe objętości (po 5 cm<sup>3</sup>) fazy wodnej i fazy organicznej, po czym zawartość kolb wytrząsano w temperaturze  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  z częstotliwością 200 drgań na minutę przez 2 godziny. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną poddawano analizie metodą ASA na zawartość niklu i kadmu.

#### Wyniki badań i ich dyskusja

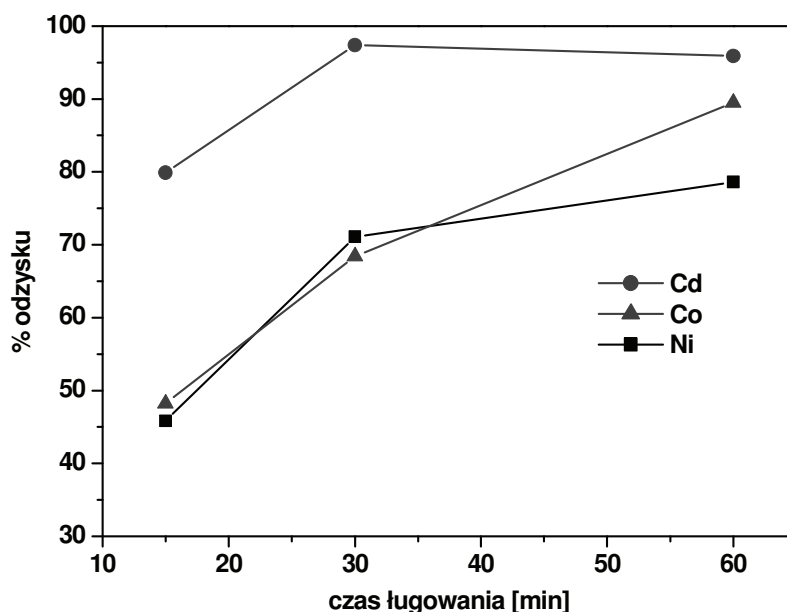
W celu doboru warunków najlepszego wydzielenia niklu, kadmu i kobaltu z frakcji paramagnetycznej „czarnej masy bateryjnej”, uzyskanej w pierwszym etapie badań (obróbka mechaniczna), przeprowadzono proces kwaśnego ługowania tej frakcji z zastosowaniem różnych temperatur początkowych, różnego czasu prowadzenia procesu oraz różnych kwasów mineralnych (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl). Wpływ poszczególnych parametrów na stopień wydzielenia badanych metali przedstawiono na rysunkach 3–5.



Rys. 3. Wpływ temperatury układu na stopień wyługowania niklu, kadmu i kobaltu przy użyciu 2 M roztworu HCl;  $t = 60$  min



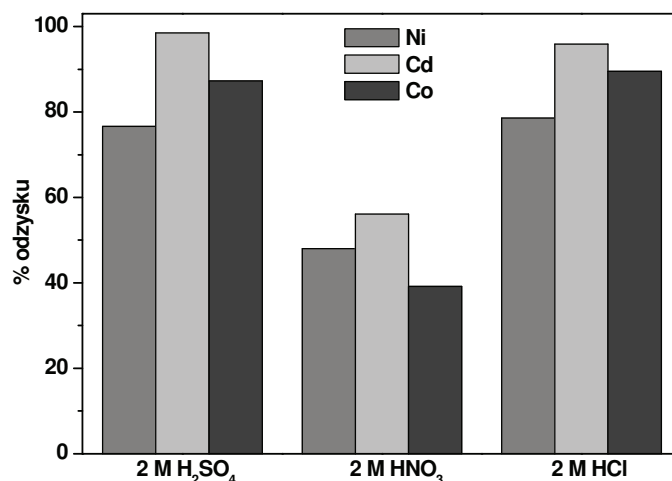
Wzrost temperatury początkowej prowadzonego procesu ługowania od temperatury 25 do 45°C spowodował wzrost stopnia wyługowania metali z czarnej masy bateryjnej o 16% dla kadmu, 56% dla niklu oraz 70% dla kobaltu, natomiast dalszy wzrost temperatury (do 50°C) nie wpływał znacząco na efektywność procesu (rys. 3). Również czas prowadzenia procesu kwaśnego ługowania miał istotny wpływ na stopień odzysku badanych metali; szczególnie w przypadku jonów kobaltu, gdzie wydłużenie czasu trwania procesu do 60 minut spowodowało wyługowanie 41% więcej kobaltu w porównaniu z 15-minutowym ługowaniem (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ czasu kwaśnego ługowania na stopień odzysku niklu, kadmu i kobaltu przy użyciu 2 M roztworu HCl;  $T_p = 45^\circ\text{C}$

Z kolei badania wpływu rodzaju kwasu, przy zachowaniu optymalnych warunków temperatury początkowej ( $T_p = 45^\circ\text{C}$ ) i czasu trwania procesu ( $t = 60$  min), wykazały, że ługowanie kwasem siarkowym(VI) oraz kwasem solnym jest bardziej efektywne w porównaniu z ługowaniem kwasem azotowym(V) (rys. 5). Najwyższy stopień odzysku niklu (79%) i kobaltu (90%) zanotowano przy zastosowaniu 2 M roztworu HCl, natomiast kadmu (99%) – przy zastosowaniu 2 M roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



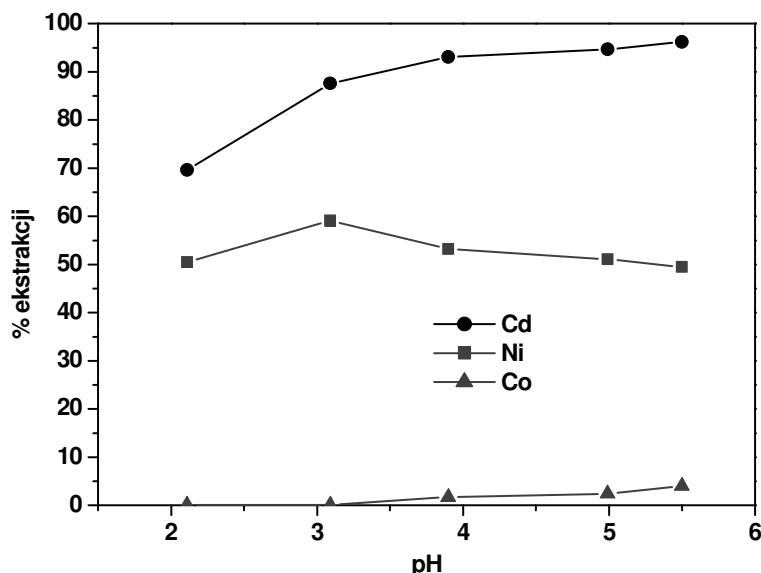


Rys. 5. Wpływ rodzaju kwasu mineralnego na stopień wylugowania niklu, kadmu i kobaltu;  $T_p = 45^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  min.

Do dalszych badań użyto roztworu zawierającego nikiel, kadm i kobalt, uzyskanego w wyniku ługowania „czarnej masy bateryjnej” 2 M roztworem HCl.

W celu rozdzielenia jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) obecnych w roztworze po kwaśnym ługowaniu masy bateryjnej, przeprowadzono ekstrakcję rozpuszczalnikową tych jonów do fazy organicznej zawierającej rezorcyn[4]aren jako ekstrahent. Określono wpływ takich parametrów procesowych jak pH fazy wodnej oraz stężenie ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność wydzielenia badanych metali. Wyniki tych badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6 i 7.

Zaobserwowano istotny wpływ kwasowości fazy wodnej na stopień wydzielenia jonów kadmu i niklu (rys. 6). Wraz ze wzrostem pH fazy wodnej od 1,0 do 5,5 rosła wydajność ekstrakcji jonów kadmu. Natomiast wzrost pH fazy wodnej od 1,0 do 2,0 powodował ok. 9% wzrost stopnia wydzielenia jonów niklu, przy czym dalszy wzrost pH powodował spadek wydajności ekstrakcji tych jonów. Użyty ekstrahent rezorcyn[4]arenowy nie wykazał powinowactwa do jonów kobaltu, skutkiem czego był niewielki stopień wydzielenia tych jonów z fazy wodnej. Przy zastosowaniu fazy wodnej o pH ok. 5,5, możliwe było wydzielenie 96% jonów Cd(II), 50% jonów Ni(II) i jedynie 4% jonów Co(II) znajdujących się w roztworze końcowym ługowania, co wskazuje na wysoką selektywność prowadzonego procesu.



Rys. 6. Wpływ pH fazy wodnej na wydajność ekstrakcji jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II)

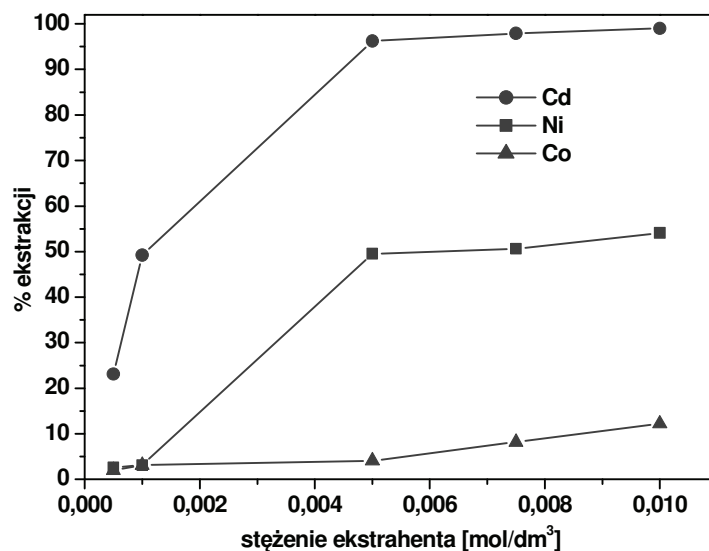
Współczynniki selektywności, obliczone, w oparciu o uzyskane wyniki, z równania:

$$S = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}$$

w którym  $D_{M_1}$  i  $D_{M_2}$  to stosunki podziału dwóch różnych metali  $M_1$  i  $M_2$  pomiędzy fazę organiczną i wodną, wynoszą dla par jonów Cd(II)/Ni(II), Cd(II)/Co(II) oraz Ni(II)/Co(II) odpowiednio 25,7; 594,6 i 23,2.

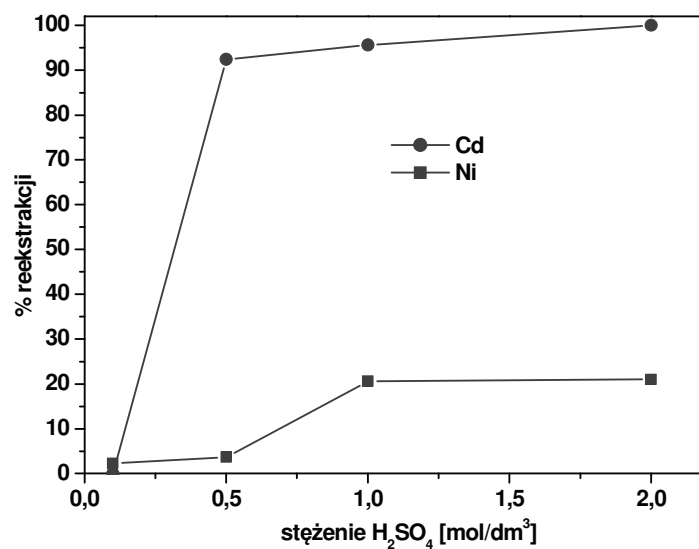
W celu doboru odpowiedniego stężenia ekstrahenta zapewniającego najwyższy stopień selektywnego wydzielenia metali, przeprowadzono ekstrakcję rozpuszczalnikową jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) z roztworu o pH 5,5 do chloroformowych roztworów rezorcyn[4]arenu o stężeniach w zakresie  $5,0 \cdot 10^{-4}$  –  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M (rys. 7).

Wraz ze wzrostem stężenia tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu w fazie organicznej wzrasta wydajność ekstrakcji badanych jonów metali. Możliwe jest niemal ilościowe (99,5%) wydzielenie jonów kadmu przy zastosowaniu chloroformowego roztworu zastosowanego ekstrahenta o stężeniu powyżej  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M, przy zachowaniu jednocześnie wysokiej selektywności procesu. Najwyższe wartości współczynników selektywności  $S_{Cd(II)/Ni(II)}$  (80,9) oraz  $S_{Cd(II)/Co(II)}$  (684,1) uzyskano przy zastosowaniu roztworu rezorcynarenu o stężeniu  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M, natomiast najwyższą selektywność rozdzielania jonów Ni(II) od Co(II) ( $S_{Ni(II)/Co(II)} = 23,0$ ) uzyskano przy zastosowaniu  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M roztworu ekstrahenta.



Rys. 7. Wpływ stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II)

W ostatnim etapie badań przeprowadzono reekstrakcję jonów Ni(II) i Cd(II) z poekstrakcyjnej fazy organicznej, zawierającej kompleksy tych metali z ekstrahentem do roztworów kwasu siarkowego(VI) o stężeniach w zakresie 0,10–2,0 M. Zmiany wydajności reekstrakcji badanych jonów metali przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Wpływ stężenia kwasu siarkowego(VI) na wydajność reekstrakcji jonów Ni(II) i Cd(II)

Stopień wydzielenia jonów Ni(II) i Cd(II) z poekstrakcyjnej fazy organicznej wzrastał ze wzrostem stężenia roztworu kwasu siarkowego(VI) jako fazy wodnej. Zastosowanie 2,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umożliwiło ilościową reekstrakcję jonów Cd(II), niemniej jednak najbardziej efektywne rozdzielanie badanych jonów było możliwe przy użyciu 0,5 M roztworu tego kwasu (92% Cd(II) i 3,5% Ni(II)).

## Podsumowanie

Zaproponowany czteroetapowy proces odzysku metali pozwolił na efektywne wydzielenie i rozdzielanie niklu, kadmu i kobaltu, znajdujących się we frakcji paramagnetycznej (tzw. „czarnej masie bateryjnej”) uzyskanej w wyniku obróbki mechanicznej zużytych baterii nikielowo-kadmowych (Ni-Cd) oraz nikielowo-wodorkowych (Ni-MH) typu R6.

Proces kwaśnego ługowania „czarnej masy bateryjnej” umożliwił niemal ilościowe (99%) wydzielenie najbardziej toksycznych jonów kadmu oraz ponad 80% odzysk jonów niklu i kobaltu. W procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej przy użyciu tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu jako ekstrahenta efektywnie odseparowano jony Cd(II) i Ni(II) od jonów Co(II), obecnych w końcowym roztworze po ługowaniu. Wydajność tego procesu przy zastosowaniu 0,01 M roztworu ekstrahenta oraz fazy wodnej o pH 5,5 wynosiła 99,5; 54 i 12%, odpowiednio dla jonów Cd(II), Ni(II) i Co(II). Z kolei jony kadmu i niklu rozdzielono z dużą selektywnością w procesie ich reekstrakcji z poekstrakcyjnej fazy organicznej do 0,5 M wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI). Wydajność tego procesu wyniosła 92% dla jonów Cd(II) i 3,5% dla jonów Ni(II).

## Literatura

- [1] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2010*; Warszawa 2011;  
[www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka\\_odpadami/zseie/raport\\_2010.pdf](http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka_odpadami/zseie/raport_2010.pdf) (data dostępu: 30.05.2016)
- [2] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2011*, Warszawa 2012;  
[www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport\\_baterie\\_2011.pdf](http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport_baterie_2011.pdf) (data dostępu: 30.05.2016)

- [3] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2012*, Warszawa 2013;  
[www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/Raport\\_2012.pdf](http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/Raport_2012.pdf) (data dostępu: 30.05.2016)
- [4] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2013*, Warszawa 2014;  
[www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka\\_odpadami/zseie/raport\\_2013.pdf](http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka_odpadami/zseie/raport_2013.pdf) (data dostępu: 30.05.2016)
- [5] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2014*; Warszawa 2015;  
[www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport2014.pdf](http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport2014.pdf) (data dostępu: 30.05.2016)
- [6] Kosarga E., Walkowiak W., Gega J., *Hydrometalurgiczne metody wydzielenia metali ze zużytych baterii i akumulatorów*, *Przemysł Chemiczny*, 85, 2006, 249–253.
- [7] Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Zabłocka-Malicka M., *Electrochemical evaluation of manganese reducers - recovery of Mn from Zn-Mn and Zn-C battery waste*, *Journal of Power Sources*, 270, 2014, 668–674, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.136>
- [8] Sobianowska-Turek A., Ulewicz M., Sobianowska K., *Ion flotation and solvent sublation of zinc(II) and manganese(II) in the presence of protonionizable lariat ethers*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(2), 2016, 1048–1060.
- [9] Szczygieł I., Winiarska K., Bieńko A., Suracka K., Gaworska-Koniarek D., *The effect of the sol-gel autocombustion synthesis conditions on the Mn-Zn ferrite magnetic properties*, *Journal Alloys and Compounds*, 604, 2014, 1–7, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.109>
- [10] Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Żurek A., Satora W., Starowicz A., Patent. Polska, nr 220853. *Sposób utylizacji masy odpadów baterii Zn-C i Zn-Mn pozostałej po wydzieleniu frakcji ferromagnetycznej*: Int. Cl. B09B 3/00, H01M 6/52. Zgłosz. nr 396082 z 25.08.2011. Opubl. 29.01.2016.
- [11] Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005.
- [12] Dłubak J., Rogulski Z., *Baterie i akumulatory w Polsce*, *Przemysł Chemiczny*, 93(5), 2012, 709.
- [13] Mantuano D.P., Dorella G., Elias R.C.A., Mansur M.B., *Analysis of hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable*

*batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272*, Journal of Power Sources, 159, 2006, 1510–1518,

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.056>

- [14] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r.
- [15] Schantwinkel B., Stoll I., Mix A., Rekhavsky M.V., Borovkov V.V., Inoue Y., Mattay J., *Monomeric, dimeric and hexameric resorcin[4]arene assemblies with alcohols in apolar solvents*, Chemical Communications, 2008, 3873–3875, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b803890b>
- [16] Kończyk J., Miroshnychenko S., Kozłowski C., *Extraction properties of tetraheptylresorcin[4]arenes in relation to Cr(III) ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52, 2016, 835–844.