

**Reakciótechnika és bio-eljárástechnika néhány innovatív alkalmazása a hulladékkezelésben**

**Doktori (PhD) értekezés  
tézisei**

**Készítette:**

dr. Mádainé Üveges Valéria  
*okl. környezetmérnök*

**Tudományos témavezető:**

Dr. Bokányi Ljudmilla  
*egyetemi docens*

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

**A doktori iskola vezetője:**

Prof. Dr. Szűcs Péter  
*egyetemi tanár, MTA doktora*

Miskolc, 2022

## 1. AZ ÉRTEKEZÉS TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEI, CÉLJA

A világ nyersanyag-szükséglete folyamatosan nő, azonban a körforgásos gazdaság irányelveinek figyelembevételével ezt a növekvő szükségletet a másodnyersanyagok feldolgozásával kell fedezni. Belátható tehát, hogy a Nyersanyag-előkészítési és Környezeti Eljárás technikai Intézet egyik vezető kutatási területe, a hulladék újrahasznosítás a jövőben talán a jelenleginél is fontosabb szerepet kell, hogy betöltsön a hazai oktatási, tudományos és ipari innovációs életben.

A nagyvolumenű gyártási technológiák során számos, többnyire nagytömegű szilárd hulladék keletkezik, ezek többnyire kinyerésre érdemes mennyiségben tartalmaznak értékes ásványi anyagokat, fémeket. Ezen értékes fémek kinyerése volna kívánatos, hiszen az elérendő körforgásos gazdasági modellben kiemelt szerepe van a primér nyersanyag-termelés volumenének csökkentését célzó újrahasznosítási technológiák kifejlesztésének. Az elektronikai ipar fejlődésével, a jelenkorra jellemző rövid élettartamra konstruált információ-technológiai termékek tömeges elterjedésével jelentős, kiemelten értékes másodnyersanyag volumen jelent meg a hulladékfeldolgozóknak. Az elektronikai hulladékok sajátossága, hogy nagy mennyiségben tartalmaznak olyan, úgynevezett kritikus elemeket, melyek bányászata egyrészt rendkívül környezetszennyező, másrészt Európában, bár lelőhelyeik vannak, azok kitermelésére jelenleg nincs példa.

Disszertációmban egyes kiemelt, fémtartalmú másodnyersanyagok, mint az elektromos ívkemencei szállópor (EAF por), a nikkel-metál-hidrid akkumulátor (NiMH akku) és az LCD hulladék vonatkozásában vizsgálom az értékes fémek oldatba vitelének lehetséges kémiai, illetve biológiai eljárásait.

Szakirodalmi kutatásom során áttekintettem a disszertációmba bevont hulladékokra vonatkozóan az újrahasznosításuk jelenlegi gyakorlatát, illetve az aktuális kutatási irányokat, elősorban a célkomponensek szilárd fázisból történő kinyerésére fókuszálva. Megállapítottam, hogy a közönséges fémek vonatkozásában inkább a pirometallurgiai utat preferálják, de legalábbis a hidrometallurgiai kezelést megelőzi egy termikus előkezelés még akkor is, ha a termikus eljárások eredendően a legköltségesebb eljárások közé tartoznak. Más a helyzet akkor, amikor az olyan kritikus fémek visszanyerését kell megoldani, mint az indium, RFF-ek, gallium, mert ezek konvencionális kohászati úton nem elválaszthatók, a folyamat során keletkező salakból kell azokat kinyerni. Az elektronikai hulladékok esetén ezért mind a kémiai, mind a biológiai kioldás optimális körülményeit széleskörűen kutatják. A szakirodalomban elérhető eredmények szerint a legtöbb esetben a szokványos oldószerek

(kénsav, sósav) alkalmasak az értékes fémek kioldására, azonban a szelektivitás nem érhető el, még néhány lépcsőben sem, így az oldatkezelés általában igen bonyolult. Közös pontja ezen kutatásoknak, hogy többnyire nem helyeznek hangsúlyt az eredendően kompozit összetételű hulladék megfelelő mechanikai előkészítésére, szinte kivétel nélkül egységesen abból finom (74µm alatti) őrleményt készítenek a kioldás előtt. Ez amellet, hogy nagyon költséges energiaigényes lépés, ezen túlmenően az ilyen finomra való szemcseméret-csökkentés szakmailag sem megalapozott. Továbbá, a körforgásos gazdaság megteremtésének igénye magába foglalja az összes alkotó visszanyerését a hulladékból. Ehhez képest nagyon kevés tanulmány foglalkozik a könnyen elődúsítható és közvetlenül hasznosítható (pl. műanyag, vas) alkotók kinyerésével.

Doktori kutatásom célja olyan innovatív eljárások és módszerek kidolgozása, melyek segítségével különböző típusú másodnyersanyagokból várhatóan magas kihazatali értékek mellett visszanyerhetők a célkomponensek; valamint ezen eljárások és módszerek alapjelenségeinek és mechanizmusainak vizsgálata volt. A mechanikai előkezelés (aprítás, fizikai dúsítás) primer nyersanyagok esetén alapvető lépés a kohászati, hidrometallurgiai fémkinyerést megelőzően. Ehhez alkalmazott eljárások, a technológiai metodika átültethető - a mai kor legnagyobb kihívása: a komplex összetételű másodnyersanyagok, mint a különböző pernyék, szállóporok, elektronikai és elektromos - hulladékok feldolgozásába. Ennek megfelelően további céloom annak vizsgálata, hogy optimálisnak megállapított mechanikai előkészítést követően javulhatnak-e a szakirodalomból ismert kihazatali eredmények a fémkioldás vonatkozásában. Ezt több típusú mintaanyag esetén vizsgáltam:

1. EAF por esetén a kioldás közben, azzal egyidejűleg alkalmazott őrlés, mint mechanikai aktiválás hatása a cink kioldására;
2. NiMH akkumulátornál mechanikai előkészítést követően kénsavas kioldás optimális eljárástechnikai paramétereinek vizsgálata a RFF-ek kioldására; az oldatból történő spontán csapadékképződés és hidroxidos kicsapódás vizsgálata;
3. LCD panel feldolgozása kapcsán kémiai és biológiai kioldás vizsgálata az indium kioldásának céljából, annak megállapítása, hogy szükséges-e az LCD üveg őrlése a kioldást megelőzően.

Doktori kutatásom célja volt az is, hogy a biológus optimalizálása céljából pontosabb képet kaphassunk a különböző másodnyersanyagok alkotói általi hatásáról a baktériumok szaporodására. Ehhez egy új mérési módszer alkalmazhatóságát és korlátait vizsgáltam az újgenerációs kapacitancia mérés elven működő Hamilton online sejtsűrűségmérő műszerrel.

## 2. KUTATÁSI MÓDSZER, KÍSÉRLETEK ÉS ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

### 2.1. Alkalmazott eszközök

A laboratóriumi kioldási kísérleteket kétféle reaktorban valósítottam meg.

Az EAF porból cink kioldására végzett lúgzási kísérleteimet az Eljárás technikai Tanszéken a REDILP CRAFT európai K+F projekt keretében épület fűthető golyós keverőmalomban végeztem annak érdekében, hogy a keverőmalmokra jellemző nagy őrlési energiát felhasználva az oldás hatékonyságát növelni lehessen.

Az elektronikai hulladékok kémiai és biológiai kioldási kísérletei során WiseCube WIS-20 típusú, 60°C-ig fűthető inkubátor rázógépet alkalmaztam. A baktériumos kioldási kísérletek esetén az eszközök és tápoldat sterilizálását WiseClave típusú autoklávban végeztem.

### 2.2. Alkalmazott oldószerek

A lúgos őrlés során 25 %-os ammónium-hidroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), illetve ammónium-karbonát ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) megfelelő arányú keveréke szolgáltatta az oldószert. A savas kémiai kioldási kísérletek során tömény, analitikai reagens minőségű kénsavat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) és sósavat ( $\text{HCl}$ ) alkalmaztam desztillált,- illetve a későbbiekben ioncserélt vízzel a kívánt töménységre hígítva. A biológiai kioldási vizsgálatok során Silverman - Lundgren (9K) tápoldatban kultivált *Acidithiobacillus* két változata, a (*Acidithiobacillus ferridurans* (Karitas) és *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Pech)) került alkalmazásra.

### 2.3. Kísérletekbe bevont anyagok

Az őrléssel egyidejű lúgzási kísérleteket a németországi Bous acélműből származó szállóporon végeztem, melyre jellemző  $x_{50}$  értéke  $1\mu\text{m}$ . A kémiai elemzés eredménye szerint a por cinktartalma viszonylag magas, 32%-os, valamint a vastartalom (24%) is jelentős. A mintából mért BET fajlagos felület értéke,  $4,98\text{ m}^2/\text{g}$ .

A nikkeltetál-hidrid akkumulátor minta mechanikai előkészítésén esett át, mely során aprításra, osztályozásra és fizikai tulajdonságok szerinti szeparálásra került. Az oldási kísérletekhez az így előállított 2,5mm alatti szemcseméretű frakció került, mely az eredeti minta tömegének közel 70%-át tette ki. A mintában legmagasabb koncentrációban a nikkelt mérhető  $756\text{ g/kg}$ -os értékkel, a következő legnagyobb koncentráció értéket viszont már a lantan, mint ritkaföldfém mutatja,  $78,8\text{ g/kg}$  értékkel.

Az LCD hulladékon végzett kísérletek esetén a kémiai és a biológiai kioldási vizsgálatokhoz külön minta került beszerzésre és előkészítésre. A mechanikai előkészítés lépései megegyeztek, a panel hőkezelésén esett át a fólia eltávolítása végett, majd mosással a folyadékkristály maradéka került leválasztásra a kalapácsos malomban, 5mm-es szitanyílás mellett végzett aprítást megelőzően. Az oldásra kész minta indiumtartalma 155-165mg/kg közötti értéket mutatott.

## **2.4. Vizsgálati módszerek**

Doktori értekezésem készítése során nagyszámú, külsős laboratóriumok által végzett analitikai eredményre kellett támaszkodnom. A szilárd minták szemcseméret eloszlásának vizsgálatára Fritsch Particle Sizer 'analysette 22', majd Horiba LA-950 V2 típusú berendezés állt rendelkezésre, melynek mérési tartománya 10nm és 3mm közé esik. Röntgenpordiffrakciós (XRD) vizsgálatok készültek a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében és a Cemkut Kft-nél a fázis összetétel meghatározására és a fajlagos felület meghatározást TRISTAR 3000 típusú BET készülékkel, a Miskolci Egyetem Fémkohászattani Tanszékén végezték. A dolgozatomban bemutatott SEM eredményeket az intézeti Phenom ProX SEM készülékkel mértem.

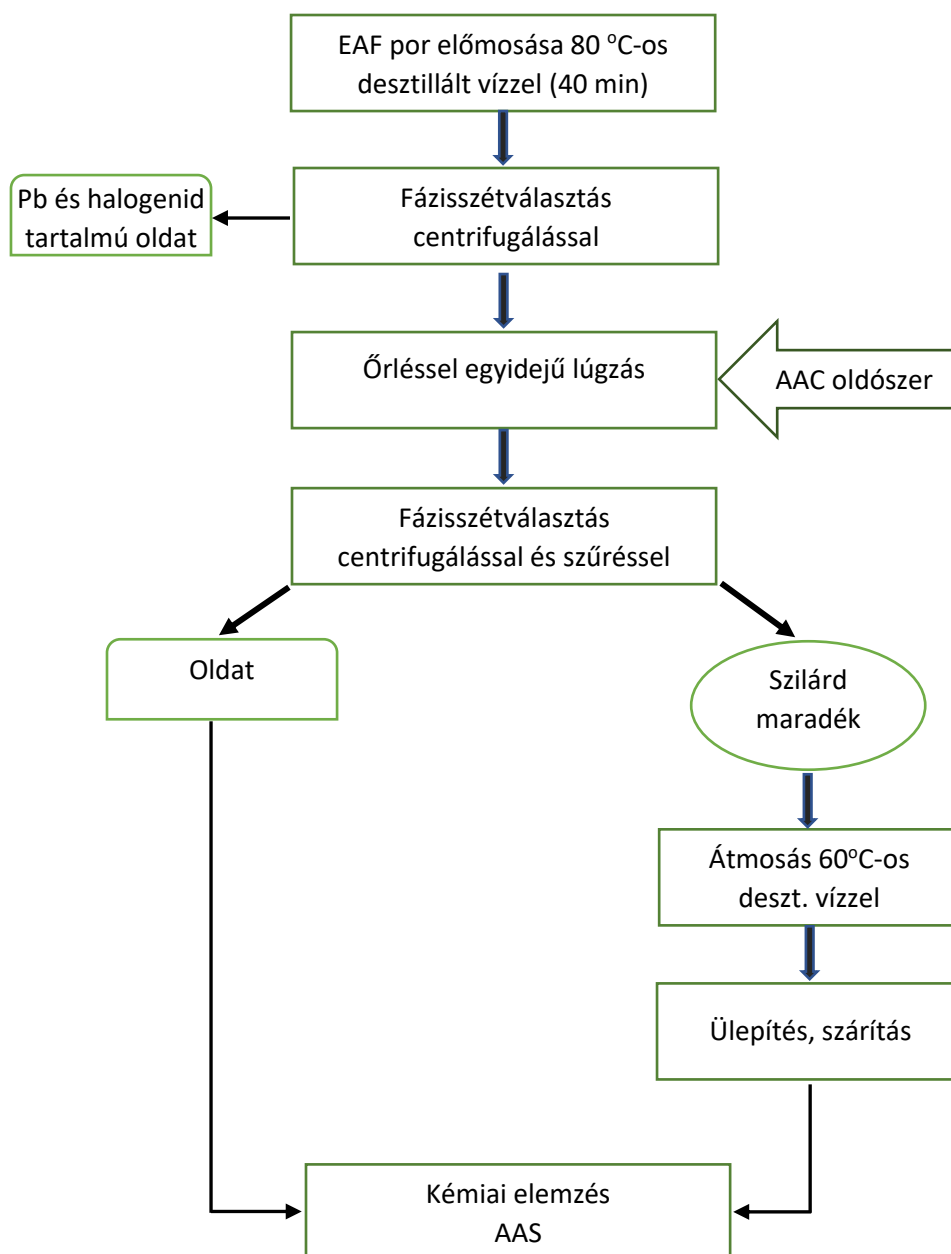
A folyadék minták vizsgálatára atomabszorpciós sepktofotométert és ICP-OES elemanalitikai vizsgálatot végeztek, többnyire külsős laborokban, illetve a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében. A pH és ORP mérésére Hach gyártmányú kétsatornás multimétert használtam, külön Intellical elektródakészlettel a steril és a baktériumot tartalmazó folyadékok esetére. A baktériumok szaporodásának vizsgálatára, a sejtszám meghatározására véges hígítási módszerrel, a Bürker kamrás számlálást és a Hamilton sejtsűrűség monitoring rendszert volt lehetőségem használni.

## **2.5. Kísérleti körülmények**

### **2.5.1. Cink kioldása mechanikai aktiválással egyidejű lúgzással**

Az elektroacélműből származó szállóporon végzett kutatásom célja az volt, hogy megvizsgáljam, lehet-e a szakirodalomkutatás és korábbi, intézeti kutatás eredményei alapján csak részlegesen sikeresnek bizonyult ammónia- ammónium-karbonátos oldószerrel végzett oldás hatékonyságát megnövelni mechanikai aktiválással olyan szilárd fázisból kiindulva, amely eredendően magas ferrit-tartalommal bír. A kísérletek alapjául szolgáló anyag vizsgálata során megállapítottam, hogy a 38%-os franklinit és mellette 29%-os cinkit

tartalom azt jelenti, hogy szállóporban lévő cink 30%-a ferrites szerkezetbe épülve van jelen, így kioldása kihívást jelent. A 2.1. ábrán bemutatott kutatási tervnek megfelelően a kísérletek előtt 80 °C-on desztillált vízzel a szállópor minta előmosása megtörtént a vízoldható komponensek (halogenidok, kloridok) eltávolítása végett, a mosás szilárd maradéka került további kezelésre.



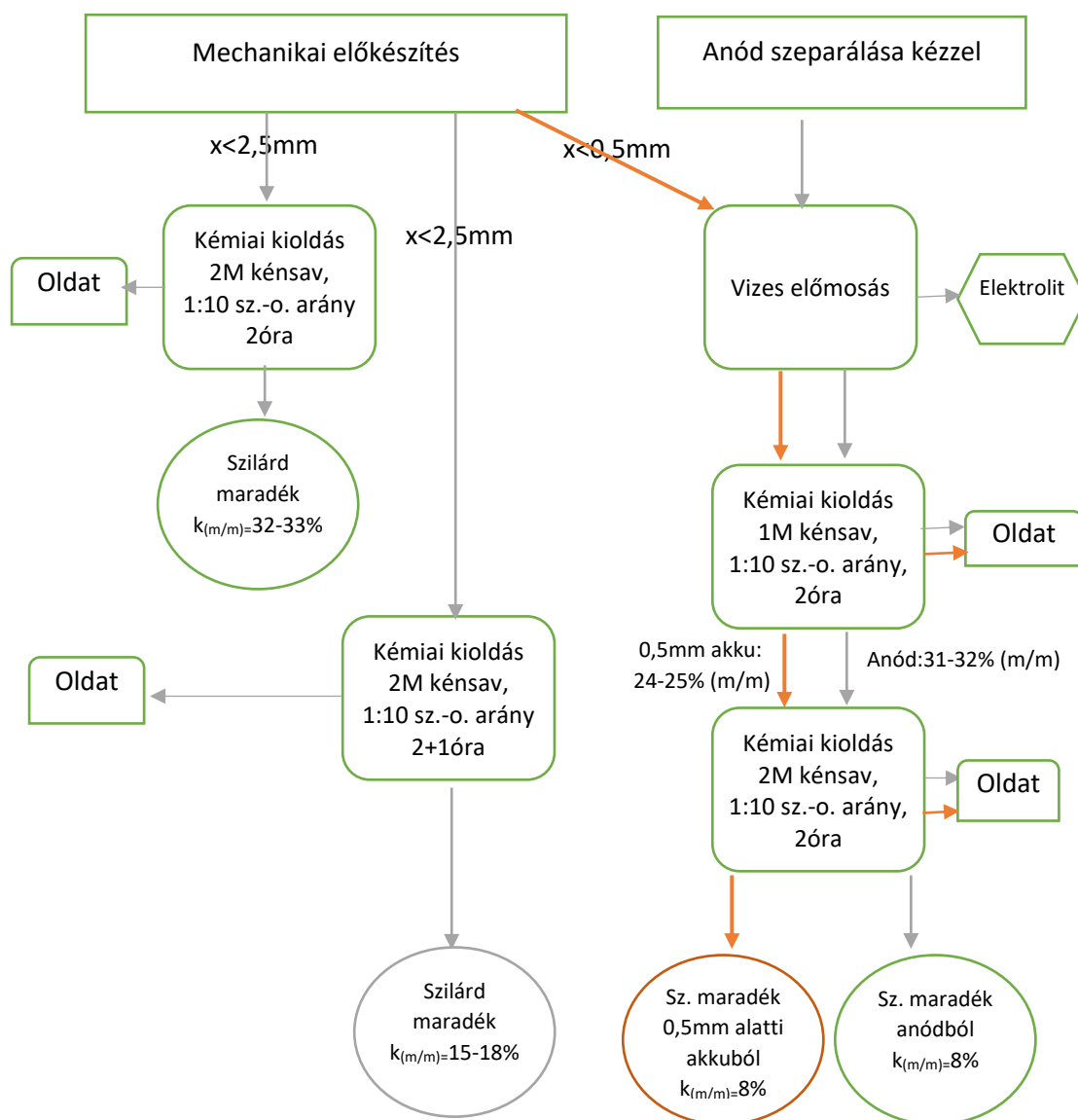
2.1. ábra: EAF poron végzett laboratóriumi kísérletek menete

Az integrált őrlés-lúgzás során változtatott paraméterek a kiindulási hőmérséklet (30 °C, 50°C; 60°C), tartózkodási idő (30, 60, 90 perc) és tárcsa kerületi sebesség (5, 7,5, 10 m/s)

voltak. A hőmérséklet a malom belső súrlódása (golyók, tárcsák, szemcsék) okán minden esetben, de különösen a szobahőmérsékletre indított, hosszabb idejű kísérletek során nőtt.

#### 2.5.2. Kémiai kioldás kísérleti körülményei a nikkal -metál hidrid típusú akkumulátoron

A szakirodalom alapján a NiMH akkumulátorokból a ritkaföldfémek kémiai úton történő kinyerésére a kénsav az egyik legalkalmasabb oldószer. Az oldási kísérletek a disszertációban részletesen tárgyalt, a CriticEl projekt keretein belül kifejlesztett mechanikai előkészítést követően, 2,5mm-es szitán leválasztott akkumulátor finom frakción elszívószekrényben, statikus körülmények között, vagyis mechanikus keverés, rázás nélkül, a gázok szabad távozását lehetővé téve zajlottak, 2 óra tartózkodási idő mellett, 2M-os kénsav oldattal. További vizsgálatok során a gázfejlődés csökkenését követően, további 1 óra, kíméletes, 150rpm-es keverés melletti oldást vizsgáltam, Wise Cube WIS 20 típusú rázógépből. A kutatás következő fázisában kétlépcsős kioldási kísérleteket végeztem. Ekkorra már az optikai mikroszkópos vizsgálatok eredményeként ismert volt, hogy a mintában a számomra célelemeket tartalmazó anód anyaga egy további szemcseméret szerinti osztályozással megtisztítható, az oldás szempontjából a zavaró elemek (műanyag darabok, vas és rézdrótok) számottevő része eltávolítható. Ennek megfelelően a kétlépcsős kioldási kísérleteket egyrészt az  $x < 2,5$  mm-es mintából szitálással tovább szeparált 0,5 mm alatti frakción és néhány NiMH akkumulátorból, azok felvágását követően kézzel szeparált anód anyagon végeztem. Az anód esetén a cél az volt, hogy lássam, érdemes-e az anód előzetes kézi szeparálásával foglalkozni. Az első kioldási lépcsőben 1M-os, míg a második lépcsőben 2M-os kénsavat alkalmaztam, 1:10 szilárd-oldószer aránnyal. A kísérletek menetét áttekinthető formában az 2.2. ábra mutatja, amelyből a későbbi, oldatkezelési kísérletekhez felhasznált oldatok eredete is visszavezethető.



2.2. ábra: NiMH akkumulátoron végzett kémiai kioldási kísérletek menete, és oldatkezelési kísérletekhez felhasznált folyadékfázisok eredete

### 2.5.3. LCD kémiai kioldási kísérletek körülményei

A kísérletek alapját a CriticEl projekt keretein belül kidolgozott és megvalósított előkészítésen átesett hulladék LCD panel minta képezte. A kémiai kioldási kísérletek paramétereit foglalja össze a 2.1. táblázat.

A kioldáshoz oldószerként 1M kénsav és 1M sósav került kiválasztásra, a 40°C és 55°C hőmérsékleten. Az 1 h és 4h tartózkodási idő mellett végrehajtott, párhuzamos



kísérletek esetén a keverést rázógép biztosította 150 rpm sebességgel. A szilárd/folyadék arány 1:1 volt.

2.1. táblázat: Mechanikai úton előkészített LCD üveg mintán végzett kísérletek fontosabb paraméterei

szemcseméret	<5 mm		
kiindulási fémtartalom	In: 155,1mg/kg, Cu: 89,5 mg/kg, Sn: 152 mg/kg		
oldószer	<b>1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ill. 1M HCl</b>		
hőmérséklet	<b>40°C</b>	<b>55°C</b>	<b>80°C</b>
szilárd/folyadék arány	1:1		
tartózkodási idő	1h; 4h	1h; 4h	1h; 2h

#### 2.5.4. LCD bioszolubilizálási kísérletek körülményei

A szisztematikus bioszolubilizálási kísérletek előtt előkísérletet végeztem 1:10 szilárd/oldószer aránnyal, (*Acidithiobacillus ferridurans*) Karitas baktériummal, mivel irodalmi adat nem állt rendelkezésre ezzel a baktériummal történő kísérlet kimenetelére vonatkozóan. A kísérlet eredményeképpen a felhasznált eredeti szilárd LCD mintában mért 165 mg/kg indiumtartalom 69,6 mg/kg-ra csökkent, ami 60 % körüli kihozatalt jelent és az oldat indium koncentrációja 10mg/l fölé emelkedett. A további kísérleteket ennek az eredménynek az ismeretében terveztem meg.

A baktériumok a filtersterilizált, kénsavval 2,5 pH -ra állított, magas (44,2g/l) vas(II)-szulfát 7 hidrat-tartalmú tápoldatban 1:9 arányú beoltást követően 6 napig statikus körülmények között voltak kultiválva. Ezt követően a baktériummal felszaporított folyadékfázissal a kísérletek 10g/200ml szilárd /oldószer arány tartásával, 30°C-on, folyamatos keverés mellett 14 napig Wise Cube típusú rázógépben 150rpm sebességgel kerültek elvégzésre. Időközben pH mérés és mintavétel történt, mely mintavételek alkalmával a kivett minta mennyisége 9K tápoldattal volt visszapótolva. A bioszolubilizálási kísérletek kezdetén a pH érték 2,3 volt. Azonos körülmények mellett mikroorganizmust nem tartalmazó, steril tápoldattal is történtek kísérletek. Továbbá, összehasonlítás végett azonos korú baktériumkultúra szaporodásának nyomonkövetése történt meg tisztán tápoldat, illetve tápoldat és LCD hulladék jelenlétében egyrészt a rendszer pH változásán, illetve Hamilton on-line sejt monitoring rendszer alkalmazásán keresztül.

A bioszolubilizálás során a kinetikai vizsgálathoz vett oldatminták, illetve a végoldatok elemzése ICP-OES vizsgálattal történt, a folyamat során keletkező, a szilárd maradékkal együtt leválasztott csapadék elemzése egyes esetekben feltárást követően szintén ICP-vel, emellett Phenom ProX SEM készülékkel is megtörtént.

A következő fejezetben bemutatott eredményeim gyakorlatban hasznosíthatóak, tudományos háttérinformációt szolgáltatnak hulladékkezelési technológiák tervezéséhez.

### **3. KUTATÁSI EREDMÉNYEK, TÉZISEK**

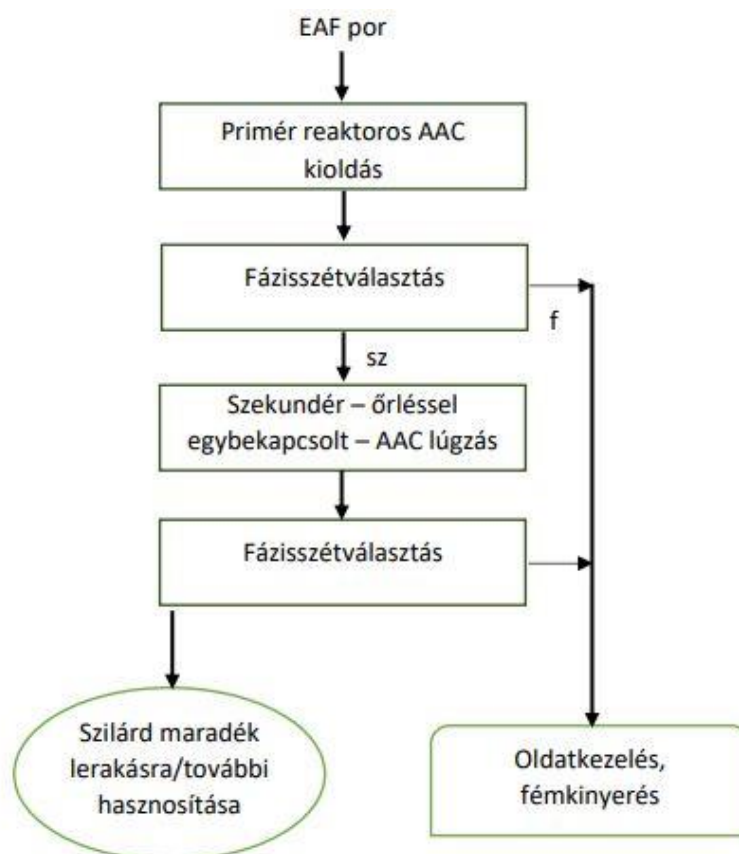
#### **1. tézis**

**Az elektroacélműi szállóporból történő cink kinyerésének céljából végzett, mechanikai aktiválással egyidejű lúgzási technológiai kísérleteim eredményei, termodinamikai elméleti számítások, a fázis összetétel széleskörű elemzése, valamint a kémiai analízis alapján megállapítottam, hogy a termodinamikailag stabil ferritek szolubilizálására a mechano-kémiai kezelés alkalmas, továbbá, hogy az oldat túltelítettsége a ferritek újbóli keletkezéséhez vezet.**

#### **2. tézis**

**Megállapítottam, hogy az elektroacélműi szállópor ammónia-ammónium-karbonátos oldását követően a beoldódott ionok immediát eltávolítása feltétlenül szükséges, így akadályozható meg a ferritek újbóli kikristályosodása.**

Ezek alapján felismertem, hogy az EAF por szolubilizálását kétlépcsőben kell elvégezni. Az általam javasolt eljárás első lépcsőjében a jól oldódó cinkitből szolubilizáljuk a cinket hagyományos reaktorban, ammónia-ammónium-karbonátos (AAC) oldószerrel. Ezt követően a ferritet tartalmazó szilárd maradék cinktartalma a második lépcsőben az erre alkalmas keverőmalomban ugyancsak AAC oldószerrel oldható ki.



3.1. ábra: Javasolt technológiai folyamatára EAF por cinktartalmának kinyerésére

### 3. tézis

A széleskörű és körültekintő eljárás technikai alapvizsgálat, beleértve a fizikai tulajdonságok, ill. eloszlásuk, a kémiai- és fázis-összetétel, differenciált oldhatóság, az elektronikai hulladék esetén a szerkezeti összetétel vizsgálata komplex nélkülözhetetlen a hatékony hulladék-feldolgozási technológia kialakításához. Csak ilyen vizsgálat teszi lehetővé a mechanikai-kémiai-biológiai kombinált technológia megalapozását.

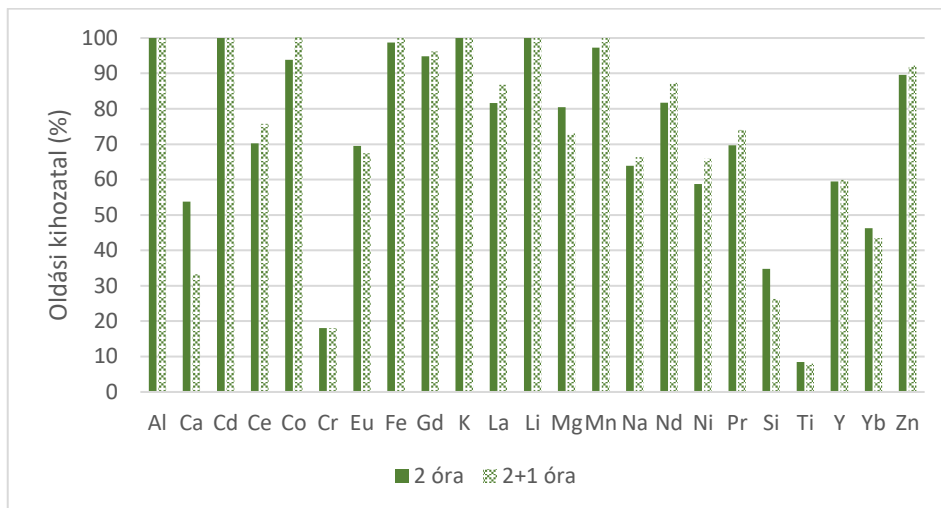
### 4. tézis

A mechanikai-kémiai-biológiai kombinált technológia lehetővé teszi a mechanikai eljárásokkal könnyen eltávolítható és hasznosítható komponensek kinyerését; ezen túlmenően az anyagátbocsátásra is jótékony hatású. Optimális feltártságig történő aprítást követően, fizikai sajátságbeli eltérések alapján, az anyagátbocsátás tekintetében ballaszt anyagok is eltávolíthatóak, ezáltal egyrészt nő a reakciófelület, emellett a

vegyszerigény csökken, valamint elkerülhetővé válik egyes alkotók (pl. szerves anyagok, ragasztók) nemkívánt beoldódása.

5. tézis

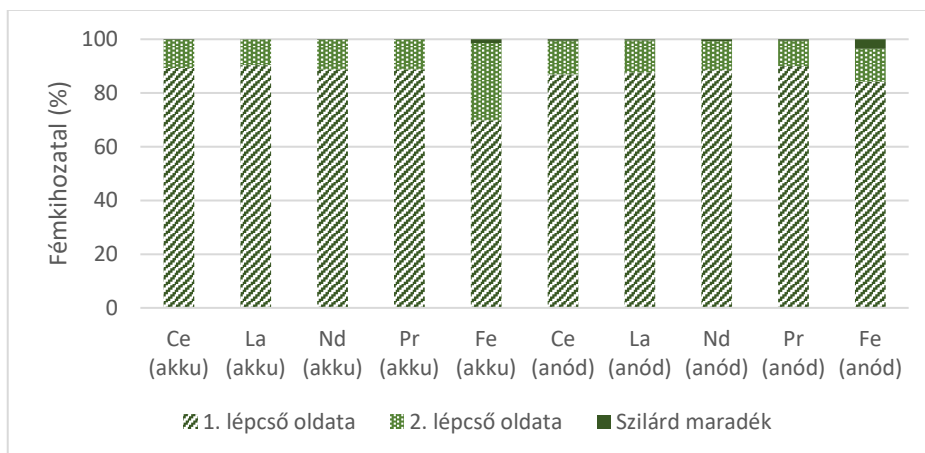
**A nikkelt-metál-hidrid akkumulátor kezelésére általam kifejlesztett eljárás, amely a mechanikai előkészítés során dúsított finom frakcióból kénsavas kioldáson alapul, alkalmas a kritikus elemek, különösképpen a ritkaföldfémek kinyerésére, oldatban történő, közel 100%-os kihozatali értékkel.**



3.2. ábra: A 2 óra és 2+1 óra tartózkodási idejű kénsavas kioldás kihozatalai %-ban

6. tézis

**A kétlépcsős kénsavas nikkelt -metál -hidrid akkumulátoron végzett kioldási kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a kétlépcsős kioldás, melyben gyengébb 1mólos, majd erősebb 2mólos kénsavat alkalmazunk, nem alkalmas a ritkaföldfémek szelektív kioldására.**



3.3. ábra: Fémkihozatal értékek megoszlása a kétlépcsős kioldás fázisaiban

7. tézis

**Bizonyítottam a technológiai kialakítás szempontjából fontos körülményt, hogy sem a kémiai kioldás, sem az azt követő oldatkezelés szempontjából nincs különösebb pozitív hatása az anód kézi kiszeparálásának.** Tekintettel arra, hogy a fémkihozatalok a mechanikai úton előkészített Ni-MH akkumulátor-minta és a kézzel szeparált anód- minta esetén nagyon hasonlóak. A magas nikkeltartalom miatt a heves reakciókörülmények (gázképződés, hőmérséklet növekedése) az anód mintánál ugyanúgy fennállnak, mint az akkumulátor-minta esetén. Így ezen megfontolásból sem javasolt az anód kézi kiszeparálása.

8. tézis

**Megállapítottam, hogy a ritkaföldfémek kénsavas kioldást követő nátrium-hidroxiddal történő kicsapatása kinetikai folyamat, az időtartam bír a legjelentősebb befolyásoló szereppel, mind a kihozatalra, mind a csapadék tisztaságára nézve. A kihozatali érték a csapadék fázisban 90% körüli.**

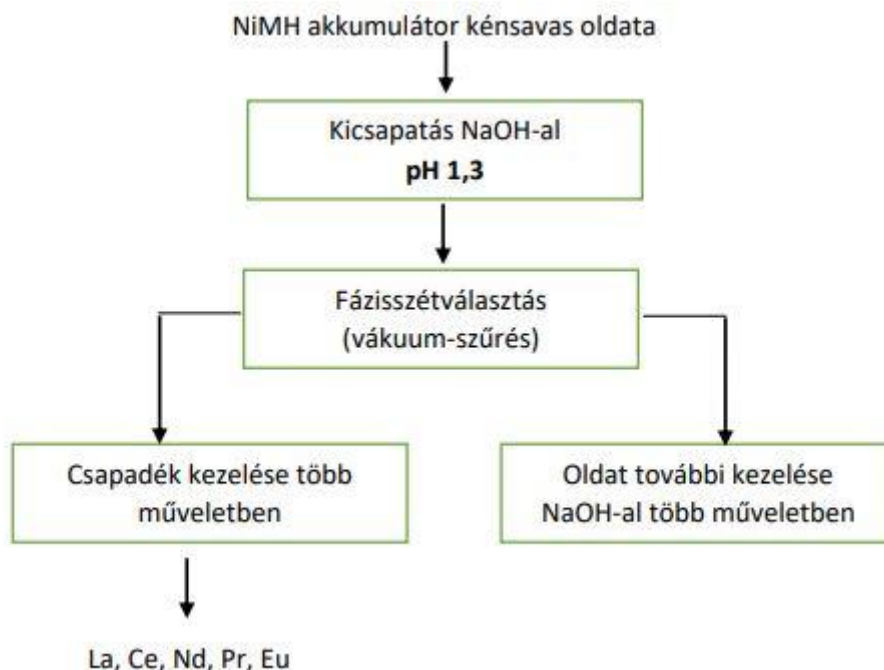
3.1. táblázat: 1,05 pH értéken NaOH-al képzett ritkaföldfém csapadékok fémtartalma a kicsapatás ideje szerint

	Fémtartalom (mg)								
	La	Ce	Nd	Pr	Co	Cd	Ni	Fe	Zn
csapadék t=0	2756	912	371	185	0,94	4,06	6,13	3,11	2,24
csapadék t=1h	2874	955	394	196	0,94	4,2	6,26	1,56	2,82
csapadék t=4h	2909	967	397	194	0,75	4,2	4,85	1,63	1,56
csapadék t=22h	3052	999	414	204	1,91	4,5	13,22	2,73	2,76

A NiMH akkumulátorból kénsavas kioldással kapott oldat kezelése során a cél kettős. Egyrészt el kell érni a RFF-ek minél nagyobb hatásfokú csapadékba vitelét, másrészt fontos, hogy minél inkább elkerüljük az egyéb fémek ko-precipitálódást, illetve a csapadék felületén történő kiválását is. Ennek érdekében a kísérleteim eredményének megfelelően legalább 1 óra időtartamú pH emelést 1,3-as értékig és további 3 óra időtartamú kémleles keverést javaslok. Megfontolandó továbbá, az akkumulátor kénsavas oldatából akár néhány órát követően spontán kiváló szilárd fázis leválasztása kicsapatás előtt, ezáltal 7-8%-át az oldatba vitt RFF-nek leválaszthatjuk kettős szulfátsó formában, vegyszer hozzáadása nélkül.

A többlépcsős kicsapatással koncentrált kollektív termékek állíthatók elő. Ezekben

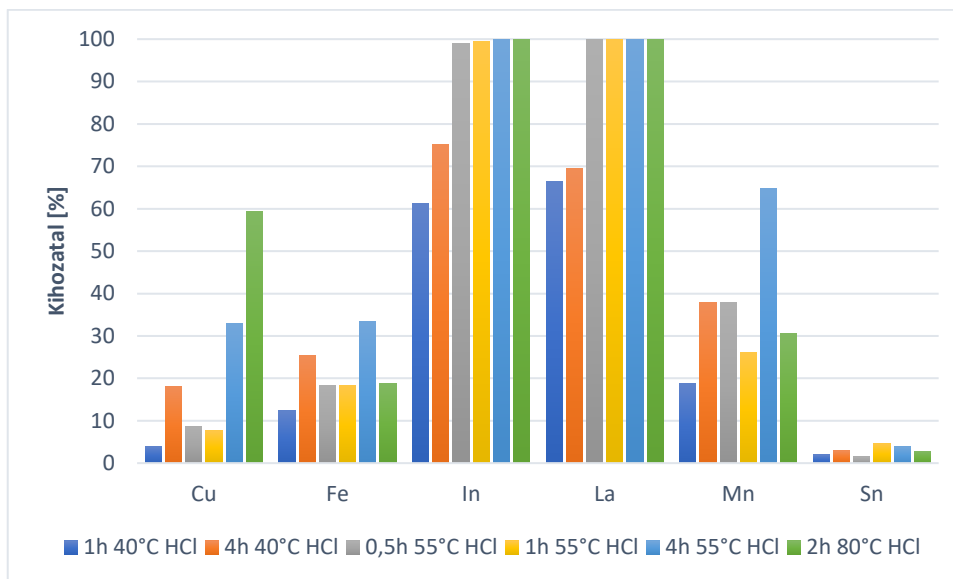
lévő fémek szétválasztásához az újbóli oldás, majd azt követő oldatkezelési eljárások (pl. membrán elektrolízis, cementálás) sorozata szükséges. Ennek megfelelően a javasolt technológiai folyamatábrát a 3.4. ábrán mutatom be.



3.4. ábra: Kritikus fémek kinyerésére alkalmas oldatkezelés eljárás-technikai folyamatábrája

#### 9. tézis

**Megállapítottam, hogy az LCD panelről az indium kinyerhető kombinált technológia alkalmazásával. Mechanikai előkészítést követő sósavas kioldással, optimális körülmények (1:1 szilárd/oldószer arány, 1M sósav, 1óra tartózkodási idő, 55 °C) között nagyfokú indium koncentráció érhető el, kis anyagáramok mellett.**

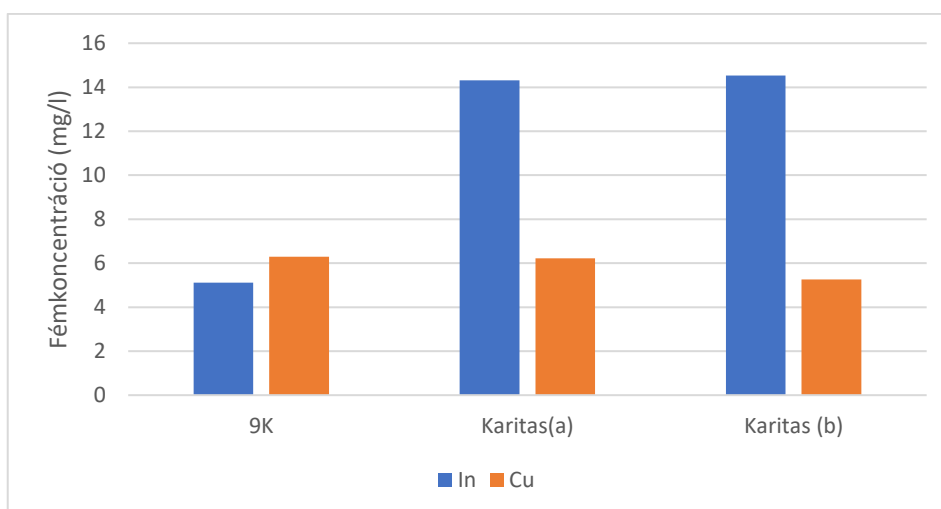


3.5. ábra: Sósavas LCD hulladék kioldási kísérletek fémkihozatal értékei

10. tézis

**Elsőként bizonyítottam, hogy a genetikailag azonosított *Acidithiobacillus ferridurans* baktériumi törzs LCD panel indiumtartalmának kinyerésére optimális körülmények között alkalmas.**

A 60%-os kihozataalt eredményező kioldási körülmények: 5mm alá aprított, mechanikai előkészítésen átesett LCD üveg, 1:10 szilárd/oldószer arány, 30°C, 14 nap tartózkodási idő, melynek eredményeképpen az alábbi 3.6. ábra szerinti fémkoncentrációkat mértek az oldatokban.



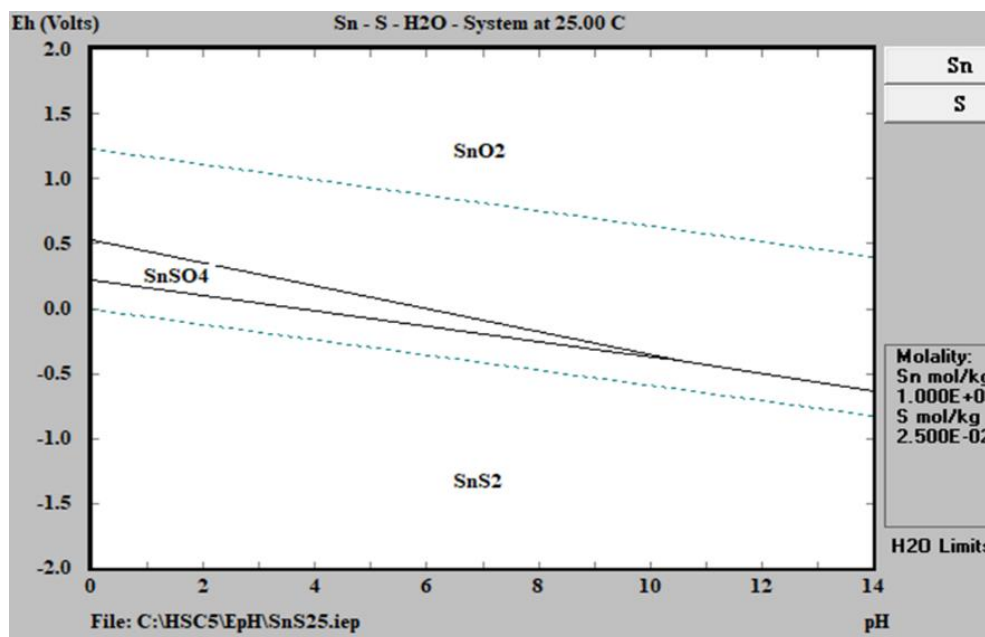
3.6. ábra: 1-5mm -es LCD frakció szolubilizálási kísérletei során kapott oldatokban mért fémkoncentrációk (9K: csak tápoldatban; Karitas (a) és (b) párhuzamos mérések)

11. tézis

Az ITO réteg indium tartalmának kinyerésében az *Acidithiobacillus* baktérium fontos szerepet játszik, ez a szerep azonban nem a redoxi reakció enzimkatalizálása, hanem a bio-oldószer generálása. Ezt igazoltam a sejtszaporodás nyomonkövetésével is. Az LCD indiumtartalmának kioldására megkutatott kémiai és biológiai oldási eljárások vizsgálati eredményeinek alapján megállapítható, hogy biogén oldószerrel kisebb kihozatal adódik (legfeljebb 60%), mint a kémiai oldószerrel (közel 100%).

12. tézis

Pourbaix diagram szerkesztése alapján bebizonyítottam, és mérésekkel alátámasztottam, hogy az ón kinyerése adott rendszerben nem lehetséges. Az adott pH-Eh viszonyok mellett az ón-oxid fázis stabilis, az LCD panel óntartalma sem savakkal, sem biológiai kioldás útján nem nyerhető ki.



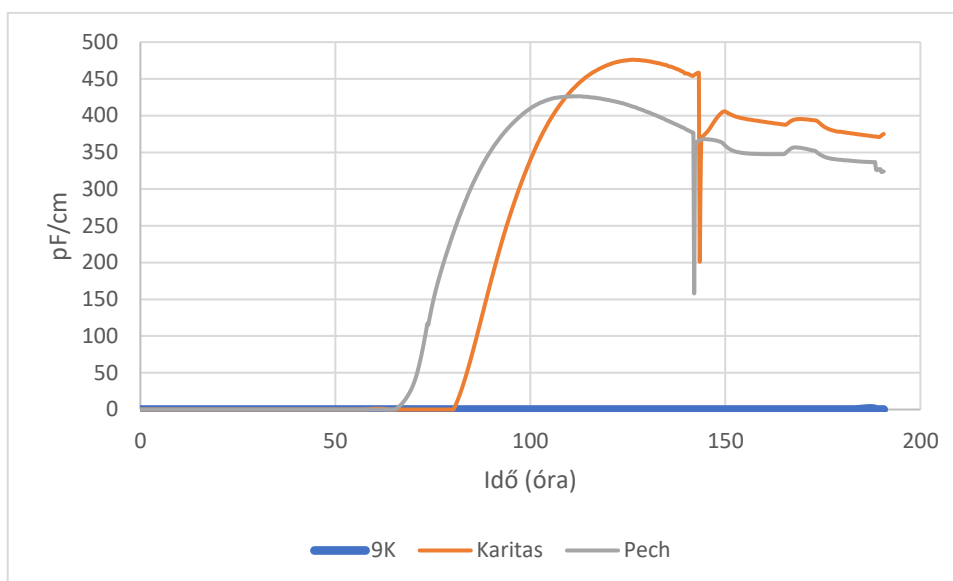
3.7. ábra: Pourbaix diagram ón-oxidra vonatkozóan

A 3. 7. ábrán látható, hogy az általam vizsgált oldatokra jellemző elektródpotenciál értéken, azaz 0,5 Volt felett az ón-oxid fázis stabilis, tehát az ITO rétegről annak leoldódása nem várható.



13. tézis

**A biológus hatékonyságát egyértelműen meghatározza a baktériumok sikeres kultiválása, aminek pontos nyomon-követésére az újgenerációs, idáig az Acidithiobacillusok-ra nem használt Hamilton on-line sejtmontoring rendszer alkalmas.** Az Incyte szenzor működését nem befolyásolja a folyamat során keletkező finom csapadék, ahogyan a mérés során nem okoz problémát a kioldani kívánt hulladék jelenléte sem, amennyiben az 5mm alatti szemcseméretű LCD üveg. A szenzonnal mért szaporodási görbéket mutatja a 3.8. ábra.



3.8. ábra: Incyte szenzonnal mért permittivitas értékek az élősejtszám változásának nyomon követésére

#### **4. ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE**

1.Valéria Má dai - Üveges, Ljudmilla Bokányi, Richárd Zoltán Papp, Zoltán Szamosi, Roland Robert Romenda, Sándor Nagy: Valuable elements in waste electrical & electronic equipment (WEEE) and their possible recovery methods, Geosciences and Engineering Special Issue of the EFOP-3.6.2-16-2017-00010 Sustainable Raw Material Management Thematic Network – RING 2017 Project, (2020), 71-83

2. Má dainé Üveges Valéria – Bokányi Ljudmilla: Fémek kinyerése elektronikai hulladékokból bioszolubilizációval, Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat 153. évfolyam, 4. szám, (2020), 35-41

3. Má dainé, Üveges Valéria; Varga, Terézia; Bokányi, Ljudmilla  
Bio kontra kémiai szolubilizálás az elhasznált LCD-k indiumtartalmának visszanyerése érdekében, In: Tibor, Kiss; Anita, Dolgosné Kovács; Csaba, Vér; Péter, Máthé (szerk.) Sustainable resource management: Scientific conference proceedings, Pécs, Magyarország: University of Pécs Faculty of Engineering and Information Technology, (2019), 128-134.

4.Má dainé, Üveges Valéria; Mucsi, Gábor; Bokányi, Ljudmilla:  
Hogyan alakítható át ipari hulladék a high-tech ipar alapanyagává, In: Bodzás, Sándor; Antal, Tamás (szerk.), Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2019: konferencia előadásai, Debrecen, Magyarország: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, (2019), 233-236.

5.Bokányi, Ljudmilla; Varga, Terézia; Má dainé, Üveges Valéria  
A biológus lehetőségei és korlátai az elektronikai hulladékok feldolgozása terén  
In: Czupy, Imre (szerk.),III. RING – FENNTARTHATÓ NYERSANYAG-  
GAZDÁLKODÁS - III. SUSTAINABLE RAW MATERIALS KONFERENCIAKÖTET –  
PROCEEDINGS, Sopron, Magyarország : Soproni Egyetem Kiadó, (2019), 158-165.

6. Má dai-Üveges, V.; Varga, T.; Bokányi, Lj.:  
Experimental Comparison: Acidic and Bio Solubilisation of Indium from Liquid Crystal Displays, In: Ljudmilla, Bokányi (szerk.), Proceedings of the International V4 Waste Recycling 21 Conference, Miskolc-Egyetemváros, Magyarország : Miskolci Egyetem, (2018), 1-10.

7.Bokányi, L ; Mucsi, G ; Üveges, V:  
A novel approach to the EAF-dust recycling, In: Zbigniew, Wzorek Katarzyna Gorazda Anna K Nowak Dagmara Malina Teodora Sikora Jelena Najman Agnieszka Nowak (szerk.),XIX. Waste Recycling Conference, Krakko, Lengyelország (2015) p. 1

8.Ljudmilla, Bokányi; Terezia, Varga; Valeria, Madai-Uveges; Anita, Bruncszlik, Karolina, Garai: Recovery of indium as a critical element from waste LCD panels

In: Üner, Ipekoglu; Vedat, Arslan; Sezai, Sen (szerk.), Proceedings of the 14 th International Mineral Processing Symposium, Izmir, Törökország: Turkish Mining Development Foundation, (2014) pp. 645-651.

9.Ljudmilla, Bokányi; Valéria, Má dai-Üveges; Terézia, Varga:  
Rare earths recovery from spent NiMH batteries; In: Üner, Ipekoglu; Vedat, Arslan; Sezai, Sen (szerk.), Proceedings of the 14 th International Mineral Processing Symposium Izmir, Törökország: Turkish Mining Development Foundation, (2014) pp. 637-644.

10.Ljudmilla, Bokányi; Valéria, Má dai-Üveges; Terézia, Varga:  
Recycling of Critical Elements from Used Ni-MH Batteries by Chemical Leaching and Hydroxide Precipitation; In: Gombkötő, Imre (szerk.) 18th International Conference on Waste Recycling, Miskolc, Magyarország: University of Miskolc, (2014) Paper:R18papers-Bokányiv , 9 p.

11.Ljudmilla, Bokányi; Terézia, Varga; Valéria, Má dai-Üveges:  
Experimental Investigation of Indium Recovery from Waste LCD Panels by Chemical Solubilisation; In: Gombkötő, Imre (szerk.) 18th International Conference on Waste Recycling Miskolc, Magyarország: University of Miskolc, (2014) Paper: WR18papers-Bokányit, 8 p.

12.Ljudmilla, Bokányi; Valéria, Má dai-Üveges; Anita, Bruncszlik:  
Elaboration of Methodology for the Processing of Metal-Containing Effluents  
In: Gombkötő, Imre (szerk.) 18th International Conference on Waste Recycling Miskolc, Magyarország: University of Miskolc, (2014) Paper: WR18papers-Bokányib, 8p

13. Üveges, V; Mucsi, G; Bokányi, L:  
Experimental investigation of leach - grinding process for the recycling of EAF dust  
In: Lehoczky, L (szerk.) MicroCAD 2008: International Scientific Conference. 18. kötet. Section R: Company competitiveness in the XXI century [R szekció: Vállalati versenyképesség a XXI. században]; Miskolc, Magyarország: Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centrum, (2008) pp. 93-98.