

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

**Doktori (PhD) értekezés**

**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

## Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Szakirodalmi áttekintés .....	2
2.1.	Fémek reciklálása szilárd ipari hulladékból.....	2
2.1.1.	Bevezetés .....	2
2.1.2.	Szilárd-folyadék extrakció.....	3
2.1.3.	A lúgzás kinetikája .....	8
2.1.4.	Mechanikai aktiválás és annak lehetséges hatása a szilárd-folyadék extrakcióra.....	9
2.1.5.	Oldatkezelés/oldattisztítás .....	11
2.2.	Acélgyártó ívkemence szállóporának feldolgozása (EAF POR) .....	14
2.2.1.	EAF por jellemzői .....	14
2.2.2.	A cink kinyerésére irányuló feldolgozási eljárások.....	15
2.3.	Elektronikai hulladékok feldolgozása, hangsúlyosan a kémiai és biológiai eljárásokra.....	21
2.3.1.	Általános jellemzők .....	21
2.3.2.	NiMH akkumulátor jellemzői és feldolgozása .....	25
2.3.3.	LCD panelek jellemzői és feldolgozása .....	29
2.4.	A szakirodalomkutatás eredményeinek összegzése.....	32
3.	Kutatási célkitűzés.....	33
4.	Alkalmazott eszközök, oldószerek, vizsgálati módszerek .....	34
4.1.	Alkalmazott eszközök.....	34
4.2.	Alkalmazott oldószerek .....	35
4.2.1.	Baktériumtörzsek eredete, kultiválása .....	36
4.3.	Analitikai vizsgálatok .....	37
4.3.1.	Szilárd minták vizsgálata.....	37
4.3.2.	Folyadék minták vizsgálata .....	38
4.4.	Fémkihozatal számítási módszerek.....	39
4.5.	Baktériumok szaporodásának vizsgálata .....	41
4.5.1.	Határhígítási vizsgálat .....	42
4.5.2.	Sejtszámlálás optikai mikroszkóp alatt .....	42
4.5.3.	Sejtsűrűség mérésen alapuló meghatározás.....	43
5.	Az egyes hulladékokkal végzett laboratóriumi kísérletek körülményei, eredményei és eredményeinek értékelése.....	46
5.1.	EAF por.....	46

5.1.1.	A cink-ferrit stabilitása vizes ammóniás ammónium-karbonátos oldatokban....	46
5.1.2.	Cink kioldási kísérleti körülmények.....	48
5.1.3.	Anyagvizsgálatok eredménye.....	51
5.1.4.	Laborkísérleti eredmények .....	52
5.1.5.	Összefoglalás .....	59
5.2.	NiMH akkumulátor kritikus fémtartalmának kinyerhetőségének kísérleti vizsgálata.....	60
5.2.1.	Kísérletek során használt NiMH akkumulátor minták .....	60
5.2.2.	Kémiai kioldás kísérleti körülményei.....	63
5.2.3.	NiMH akkumulátor kémiai kioldásának eredményei.....	65
5.2.4.	NiMH akkumulátor oldatkezelési kísérletei .....	68
5.2.5.	NiMH akkumulátoron végzett kísérletek eredményeinek összefoglalása .....	76
5.3.	LCD panel indiumtartalmának kioldási kísérletei .....	78
5.3.1.	LCD kémiai kioldási kísérletek körülményei.....	78
5.3.2.	Kémiai kioldási kísérletek eredményei.....	79
5.3.3.	LCD bioszolubilizálási kísérletek körülményei .....	84
5.3.4.	LCD Bioszolubilizálási kísérletek eredményei .....	85
5.3.5.	Bioszolubilizálási kísérletek során kivált csapadék jellemzése .....	89
5.3.6.	A bioszolubilizálási kísérletek során bekövetkezett pH változás .....	93
5.3.7.	LCD kémiai és bio-szolubilizálási kísérletek eredményeinek összefoglalása....	95
5.4.	Baktériumok szaporodásának vizsgálata .....	96
5.4.1.	Karitas szaporodásának vizsgálata LCD-vel.....	100
6.	Jövőbeli kutatási tervek és az eredmények hasznosítási lehetőségei .....	102
	TÉZISEK.....	103
	Köszönetnyilvánítás .....	111
	Értekezés témakörében megjelent publikációk jegyzéke .....	112
	Ábrajegyzék.....	114
	Irodalomjegyzék .....	117
	Mellékletek .....	126

## RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

AAC: ammónia-ammónium karbonát

A. ferrooxidans: Acidithiobacillus ferrooxidans

A. ferridurans: Acidithiobacillus ferridurans

CSTR: folyamatos üzemű keverőtartályos reaktor (continuous stirred-tank reactor)

CF: színszűrő (colour filter)

CRMs: kritikus nyersanyagok (critical raw materials)

EAF: elektroacélmű (electric arc furnace)

EPS: sejten kívüli polimer anyagok (extracellular polymer substances)

ICP: induktív csatolású plazma (inductively coupled plasma)

ITO: indium-ón oxid (indium tin oxide)

LED: fénykibocsátó dióda (light emitting diode)

LCD: folyadékkristályos kijelző (liquid crystal display)

NiMH: nikkell metál-hidrid

NYÁK: nyomtatott áramköri lap

ORP: oxidációs redukációs potenciál

RFF: ritkaföldfém

SEM: pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)

TFT: vékony film tranzisztor (thin film transistor)

VIP: vörösiszap

XRF: röntgen fluoreszcens (X-ray fluorescent)

XRD: röntgen diffrakció (X-ray diffraction)

## ÖSSZEFOGLALÁS

Értekezésem első része a szakirodalomkutatás eredményeit foglalja össze. Kutatómunkám átfogó témája fémek különböző hulladékokból történő visszanyerésének kutatása kioldási, majd oldatból történő kicsapatási kísérleteken keresztül. Ennek megfelelően dolgozatom áttekintést nyújt a szilárd fázisból történő kémiai és biológiai kioldás elméleti alapjairól, emellett egy alfejezet foglalkozik a mechanokémia alapjaival a tekintetben, hogy a szilárd fázis felületének integrált, tehát az oldással egyidejű mechanikai aktiválása segítheti az oldás hatékonyságának növelését. Ezt követően áttekintem a kísérleteimbe bevont hulladékok szakirodalomból ismert jellemzőit és kezelési módszereit az elektroacélműi szállópor és két elektronikai hulladék, a nikkkel-metál hidrid akkumulátor és az LCD panel vonatkozásában.

A szakirodalomkutatás alapján megállapítottam, hogy a közönséges fémek visszanyerésének 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. Az EAF por vonatkozásában az ammónia- ammónium-karbonátos oldószer önmagában nem elég hatékony a hulladékban ferrites fázisban jelenlévő cink kioldására, költséghatékony megoldása a problémának még nem meghatározott.

Kutatást végeztem annak vizsgálatára, hogy az AAC oldószerrel történő reaktoros kioldással egyidejű mechanikai aktiválás alkalmas-e a cink- ferrit kioldására. Erre azért volt szükség, mert a kísérleteim alapjául szolgáló szállópor átfogó eljárás technikai vizsgálata során kiderült, hogy az cink mellett jelentős mennyiségben franklinit formájában kristályosodott cinket is tartalmaz. A kutatási projekt keretében fejlesztett keverőmalomban végzett kísérletek eredményeül kapott oldatok és szilárd maradék elemzése során megállapítottam, hogy a cink kioldása mindaddig gátolt, míg a könnyen oldódó cink-oxid oldásából származó cink ionok eltávolítása meg nem történik, mivel azokból és a jelenlévő magnetitből a mechanikai aktiválás hatására a szilárd ferrites cink szerkezet újra épül. A feladat megoldásának céljából kétlépcsős technológiát fejlesztettem ki, mely során első lépésben a jól oldódó cinkből, keverőtartályos reaktorban ammónia-ammónium-karbonát oldószerrel történik a cink kioldás, majd második lépcsőben a szilárd maradékot keverőmalomban lúgozzuk tovább.

Az elektronikai hulladék vonatkozásában a nemesfémek mellett, az olyan kritikus fémek visszanyerését is meg kell oldani, mint az indium és RFF-ek. Ezek azonban konvencionális kohászati úton nem elválaszthatók, a folyamat során keletkező salakból kell azokat kinyerni. Ennek megfelelően 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 ( $74\mu\text{m}$  alatti) őrleményt készítenek a kioldás előtt. Egyrészt, az őrlési művelet költséges, energiaigényes lépés, másrészt, az ilyen nagymértékű szemcseméret csökkentés szükségessége ezekben az esetekben a szakirodalom kutatás eredménye szerint szakmailag nem megalapozott. Ennek bizonyítása végett is végeztem kutatást mind a NiMH akkumulátor, mind az LCD panel újrahasznosíthatóságának témájában.

A NiMH akkumulátor esetén gépesített mechanikai előkészítést követően kapott, RFF-ekben elődúsított porfrakción, valamint kézzel szeparált anód anyagán is végeztem kénsavas kioldási, majd oldatkezelési vizsgálatokat. Megállapítottam, hogy a kénsav alkalmas a RFF-ek közel 100%-os oldatba vitelére. Az oldat komplex összetétele okán sztöchiometriai számításokkal csak nagyságrendben tudjuk becsülni a szükséges kicsapószer igényt, javaslom a titrálási görbe felvételét annak pontosabb meghatározása érdekében. Bebizonyítottam, hogy a RFF-ek kicsapátása kinetikai folyamat, a kezelés idejének jelentős hatása van mind a kicsapátás hatékonyságára, mind a leválasztható kevert RFF csapadék tisztaságára. Bebizonyítottam továbbá, hogy nem érdemes az anód kézi szeparálását elvégezni a kioldást megelőzően, a mechanikai előkészítéssel elődúsított porfrakcióból ugyanolyan fémkihozatal érhető el, mint a kézzel kiszeparált anyagból.

Az LCD pannellel végzett kutatásom során hasonló eredményeket értem el, mint más kutatócsoportok mind a kémiai: kénsavas és sósavas kioldás, mind a bioszolubilizálás esetén. Újszerű a kísérleti eredményeimre támaszkodó felismerés, hogy a kioldást megelőzően, a széleskörű eljárástechnikai alapvizsgálatok eredményének megfelelően az aprítás mértékét csupán a keverhetőség szem előtt tartása determinálja, nem szükséges az indiumot hordozó üveg szubsztrát porítása. Bebizonyítottam, hogy így is, kémiai úton az indium teljes mennyisége kioldható, továbbá a biológiai oldásnál a természetes velejáróként keletkező

finom csapadék elválasztása a szilárd maradéktól kevésbé problematikus. Az általam vizsgált *Acidithiobacillus ferridurans*sal korábban nem végeztek LCD indium tartalmának kinyerésére irányuló kísérleteket. A kísérleti eredményeim szerint a baktérium optimális körülmények mellett alkalmas erre a feladatra, azonban további hatékonyságnövelés szükséges.

A mikroorganizmusok szaporodásának nyomonkövetésére a szakirodalomból ismert eljárásoknak vannak korlátai, különösen *A. ferrooxidans* és *A. ferridurans* esetén, mely baktériumok 1,5 mikron méretűek, és a tápoldatukban jározit csapadék keletkezik a populációnövekedés előrehaladásával. Ezen baktériumok elektronikai hulladékok bioszolubilizálásában remélt nagy jövőbeli szerepük révén indokolttá válik, hogy a szaporodást valós időben, akár finom por formájú hulladék jelenlétében is, nyomon tudjuk követni. Így meghatározhatóak a toxikus határkoncentrációk is. Ennek érdekében az újgenerációs Hamilton on-line sejtnyomkövető rendszert teszteltem, megállapítottam, hogy annak Incyte szenzorával jól nyomonkövethető az *Acidithiobacillus*ok szaporodása. A kapott kísérleti eredmények segítik a fém-kioldás hatásmechanizmusainak megértését is.

## SUMMARY

The first part of my PhD thesis summarises the results of the literature review. The overarching theme of my research is the experimental study of the recovery of metals from various wastes through leaching and following precipitation from solutions. Accordingly, my PhD thesis provides an overview of the theoretical basis of chemical and biological leaching from solid phase. A subchapter is devoted for the fundamentals of mechanochemistry, in the sense of integration of mechanical activation of the solid phase surface with dissolution. It can help to increase the efficiency of the leaching process. Subsequently, I will review the known characteristics and treatment methods of the wastes involved in my experiments with respect to electric arc furnace (EAF) dust and two electronic waste types, nickel-metal hydride battery and LCD panel.

Based on the literature search, I have found that the pyrometallurgical route is preferred for the recovery of base metals, but at least a thermal pretreatment precedes hydrometallurgical treatment, even if thermal processes are inherently among the most costly processes. As regards EAF dust, the ammonia-ammonium carbonate (AAC) solvent alone is not effective enough to dissolve the zinc present in the ferritic phase of the waste, and a cost-effective solution to the problem has not yet been identified.

I conducted a study to investigate the suitability of simultaneous mechanical activation with reactor leaching using AAC solvent to leach zinc ferrite. It was necessary because a comprehensive process study of the dust on which my experiments were performed revealed that it contains, in addition to zincite, significant amounts of zinc crystallised as franklinite. By analysing the solutions and solid residues resulting from the experiments carried out in the stirred mill - developed as part of the research project-, I found that the dissolution of zinc is inhibited until the readily soluble zinc from zinc-oxide is removed. In order to solve this problem, a two-step process was developed, in which in the first step the zinc is leached from the well-soluble zincite in a stirred tank reactor using ammonia-ammonium carbonate solvent, and in the second step the solid residue is further grind-leached in a stirred ball mill.

For e-waste, in addition to precious metals, the recovery of critical metals such as indium and REEs needs to be reached. However, these cannot be separated by conventional smelting and have to be recovered from the slag generated during the process. Accordingly, the optimal conditions for both chemical and biological leaching are being extensively researched. The results available in the literature indicate that in most cases conventional solvents (sulphuric acid, hydrochloric acid) are suitable for leaching valuable metals, but selectivity cannot be achieved, even in serial steps, so that solution treatment is usually very complex. A common feature of these studies is that they mostly do not focus on the proper mechanical preparation of waste with an inherently composite structure, almost without exception, it is uniformly ground to a fine particle size (below 74 $\mu$ m) before leaching. On the one hand, the grinding operation is a costly and energy-intensive operation and, on the other hand, the need for such a large reduction in particle size in these cases is not, - according to the results of the literature research-, technically justified. To prove this, I have also conducted research on the recyclability of both NiMH battery and LCD panel.

For NiMH batteries, I also performed sulphuric acid leaching and solution treatment tests on the pre-enriched REEs powder fraction obtained after mechanical preparation and on the hand-separated anode material. I found that sulphuric acid is suitable to solubilize REEs up to nearly 100%. Because of the complex composition of the solution, stoichiometric calculations can only give an order of magnitude estimate of the precipitant requirement, and I recommend the inclusion of a titration curve to determine this more accurately. I have demonstrated that the precipitation of REEs is a kinetic process, and that the time of treatment has a significant effect on both the efficiency of precipitation and the purity of the mixed REE precipitate that can be separated. I have also demonstrated that it is not advisable to perform manual separation of the anode prior to leaching, the same metal recovery value



can be achieved from the powder fraction pre-enriched by mechanical preparation as from the manually separated material.

In my research with the LCD panel, I obtained similar results as other research groups for both chemical: sulphuric and hydrochloric acid leaching and biosolubilisation. A novel insight based on my experimental results is that the degree of comminution prior to leaching, in accordance with the results of extensive fundamental process engineering studies, is determined only by the consideration of miscibility, and does not require the pulverization of the glass substrate carrying indium. I have demonstrated that the total amount of indium can be chemically leached out and that the separation of the fine precipitate from the solid residue, which is a natural consequence of biological leaching, is less problematic. The *Acidithiobacillus ferridurans* that I have studied has not been previously used in experiments to extract the indium content of LCD. My experimental results show that the bacterium is suitable for this task under optimal conditions, but further efficiency improvements are needed.

There are limitations to the methods known from the literature for monitoring the growth of microorganisms, particularly in the case of *A. ferrooxidans* and *A. ferridurans*, which are 1.5 microns in size and produce a jarosite precipitate in their culture medium as the population grows. The hoped-for future role of these bacteria in the biosolubilisation of electronic waste justifies the need to monitor their growth in real time, even in the presence of fine powdery waste. This will also allow the determination of toxic limit concentrations. For this purpose, I tested the next-generation Hamilton on-line cell monitoring system, finding that its Incyte sensor is capable of monitoring *Acidithiobacillus* proliferation. The experimental results obtained will also help to understand the mechanisms of metal leaching.

## 1. BEVEZETÉS

A világ nyersanyag-szükséglete folyamatosan nő, azonban a körforgásos gazdaság irányelveinek figyelembevételével ezt a növekvő szükségletet a másodnyersanyagok feldolgozásával kell fedezni. Különösen igaz ez az Európai Unióra vetítve, ahol jelentős a nyersanyagok importja, például 2018-ban 85 milliárd eurót tett ki a nyersanyag import. Egyes nyersanyagok vonatkozásában ugrásszerű növekedés tapasztalható az igényekben, ezek főként a high-tech ipar nyersanyagai, amelyek ellátási kockázatát az EU Bizottság magasra értékelte már most is. Az előrejelzések szerint például az elektromos járművek és a növekvő energiatárolási igények miatt az Európai Unió lítium szükséglete 2050-re 60, míg kobalt szükséglete 15-szöröse lesz az aktuálisnak, de a ritkaföldfémek (RFF) vonatkozásában is tízszeres növekedésre számítanak (eitrawmaterials.eu).

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.

PhD doktori tanulmányaim során Dr. Bokányi Ljudmilla vezetése alatt a Bioeljárás technikai és Reakciótechnikai Intézeti Tanszék munkájába kapcsolódtam be, azonban világossá vált, hogy ezen területek művelése a mechanikai eljárás technikai tudományág ismeretét sem nélkülözhetik. Doktori kutatásom tárgyát többféle, ipari és elektronikai hulladék hasznosításának vizsgálata képezi, melyek közös nevezőjét azok a kinyerendő fémek adják, melyekre az Európai Uniónak nagy szüksége lesz a következő években. Dolgozatom felépítése tükrözi a kutatómunkám időbeli előrehaladását, így először az elektroacélműből származó szállóporból történő cink kinyerésével, majd a kritikus fémeknek a különböző elektronikai hulladékokból történő kioldásával foglalkozom, és miután a kémiai kioldás mellett az utóbbi időben egyre ígéretesebb terület a biológiai kioldás kutatása, egyes hulladéktípusok vonatkozásában a baktériumos kioldással is kiegészült a kísérleti munkám.

## **2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS**

A téma alapos feldolgozása érdekében szakirodalomkutatást végeztem, melynek célja egyrészt a folyamatok hátterének megértése volt, másrészt a kiválasztott hulladéktípusok vonatkozásában annak megismerése, hogy milyen eredmények születtek az újrahasznosítási lehetőségek kutatása terén az utóbbi évtizedekben.

### **2.1. Fémek reciklálása szilárd ipari hulladékból**

#### **2.1.1. Bevezetés**

A nagyvolumenű gyártási technológiák során számos, többnyire nagytömegű szilárd hulladék keletkezik, és bár ezek többnyire kinyerésre érdemes mennyiségben tartalmaznak értékes ásványi anyagokat, fémeket, a kinyerésük, illetve a hasznosításuk még nem megoldott. A hasznosítás egyik lehetséges iránya a másodnyersanyagként való felhasználás. A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárás technikai Intézetben jelenleg is folynak a kutatások ezen hulladékok (pl. vörösiszap, erőműi pernye) építőipari felhasználására, azonban a technológia nagy volumenű bevezetésének még jelenlegi tudásunk szerint gyakran gátat szab ezen hulladékok kioldható fémtartalma. Másrészt éppen ezen értékes fémek kinyerése volna kívánatos, hiszen az elérendő körforgásos gazdasági modellben kiemelt szerepe van a primér nyersanyagtermelés volumenének csökkentését célzó újrahasznosítási technológiák kifejlesztésének. A hosszú távú cél tehát a komplex hasznosítás, mely során első lépésben a kioldható fémek kinyerése, majd ezt követően a szilárd maradék, akár építőipari célokra történő feldolgozása megvalósulhat.

Jelen PhD disszertációban az általam vizsgált másodnyersanyagok vonatkozásában az első lépéssel foglalkozom, tehát a cél az értékes fémek oldatba vitelének kísérleti vizsgálata, például és elsőként az olyan komplex összetételű kiindulási anyagokból, mint az elektromos ívkemencei szállópor (Electric Arc Furnace - EAF por). Ebben a témakörben elsősorban a cink kinyerésével foglalkozom, kapcsolódva a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárás technika Intézet 2007-ben sikeresen lezárt európai CRAFT REDILP (Recycling of EAF dust by an integrated leach-grinding process) projektjéhez. Tekintettel arra, hogy az anyagátbocsátás törvényei egyformán vonatkoznak minden szilárd fázisú kiindulási anyagra, amennyiben azt kémiai és vagy biológiai oldásnak tesszük ki, a témában fontos és szorosan kapcsolódó tudományos alapokat is ebben a fejezetben ismertetem, a további, a különböző elektronikai hulladékokra vonatkozó szakirodalmi fejezetekben már

anyagspecifikusan, a konkrét másodnyersanyag hasznosítására vonatkozó 'state-of-the-art' ismereteket fejtem ki.

### 2.1.2. Szilárd-folyadék extrakció

Szilárd-folyadék extrakción oldható anyag szelektív kioldását értjük oldhatatlan szilárd vázanyagból szelektív oldószerrel. A kísérleti tapasztalatok szerint a szilárd részecskét körülvevő lamináris határreteg diffúziós ellenállása a belső diffúziós ellenálláshoz képest elhanyagolható még kis áramlási Reynolds szám esetén is, ha az oldott anyag effektív diffúziós állandója ( $D_{eff}$ ) a szilárd vázanyagban kicsi, és a diffúziós úthossz nagy. Ezért hívják ezt a műveletet diffúziós extrakciónak is.

A szilárd anyagból való kioldást szokták kilúgozásnak is nevezni. Szilárd anyagból kioldhatunk olyan célanyag-tartalmat, amely számunkra hasznos, például értékes fémeket, amelyeket oldatkezelést követően hasznosítunk, vagy eltávolíthatjuk a káros, veszélyes, esetleg mérgező anyagokat az eljárás technikai célnak megfelelően.

A kémiai eljárás technika vonatkozásában lúgzás során a fémtartalmú kiinduló szilárd heterogén anyagokat vízzel, illetve vízben oldott vegyületekkel kezeljük elsősorban azzal a céllal, hogy azok az oldatkezelést követően további felhasználásra alkalmasak legyenek. Az extrahálószer megválasztása igen fontos. Az extrahálószerrel szemben támasztott alapvető követelmény a szelektivitás, hogy abban ideális esetben csupán kivonatolandó komponens oldódjon jól, és lényegesen kevésbé vagy gyakorlatilag egyáltalán ne oldódjanak a kiindulási anyagrendszer egyéb komponensei. Emellett tekintettel kell lenni az oldószer regenerálhatóságára is, mivel ez nagymértékben befolyásolja a fajlagos vegyszerfelhasználást, és ezzel a gazdaságosságot is.

A 2.1.1. ábrán a kémiai elemek közül a fémekre vonatkozóan a reakcióképesség és az elektródpotenciál kapcsolata látható. Azok a fémek, amelyek elektródpotenciálja a hidrogénnél negatívabb, képesek a vízbontásra, abból hidrogén fejlesztésére. A reakció hevesége, a végbemenetelhez szükséges hőmérséklet és az elektródpotenciál között kapcsolat van. Ennek megfelelően a hidrogénnél sokkal negatívabb alkálifémek például már szobahőmérsékleten heves reakció közben vízbontásra képesek, míg a vas csak izzó állapotban képes erre. A vízzel szokványos hőmérsékleten nem reagáló fémek többsége savban feloldható, miközben só képződik. A hidrogénnél negatívabb elektródpotenciálú fémek nem oxidáló vagy gyengén oxidáló savakban is hidrogén fejlődése mellett oldódnak, míg a pozitívabb elektródpotenciálúak esetén az oldás csak oxidáló savakban vagy

savkeverékekben valósul meg és eközben nem fejlődik hidrogén. A nemesfémek oldásához emellett komplexképzők jelenlétére is szükség van (Török (szerk) 2004).

Reakció	Nem nemes fémek	← →	Nemes fémek
A levegő oxigénjével	K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au		
	- ← elektrokémiai standardpotenciál → + - ← pozitív kémiai jellem → +		
Vízzel	hevesen	lassan	nem reagálnak
	hevesen	lassan	nem reagálnak
Savakkal	hevesen	lassan	csak oxisavakkal
	Redoxi reakció hidrogén-fejlődéssel: $Fe + 2H^+(aq) = Fe^{2+}(aq) + H_2$		Redoxi reakció, hidrogén-fejlődés nélkül: $Cu + 2H_2SO_4 = Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O + SO_2$

2.1.1. ábra: Részlet a „Fémek kémiai tulajdonságainak vázlatos áttekintése” c. táblázatból (76. oldal) (Török (szerk) 2004)

Az oldásra szánt szilárd anyagok, legyenek azok ásványi nyersanyagok, ipari hulladék vagy elektronikai hulladék, a fémeket általában nem színesfémként, hanem oxid, hidroxid, szulfid, halogenid, oxisó alakjában tartalmazzák. Ekkor azonban az oldhatósági tulajdonságok eltérhetnek az előzőekben taglaltaktól, például egyes kevésbé nemes fémek oxidjai nem oxidáló savakban is oldódhatnak. Az oxidok és hidroxidok közül vízben csak az alkálifém-oxidok és hidroxidok oldódnak. A többi fém-oxidot, ill. -hidroxidot oldható neutrális vagy savanyú sóvá kell átalakítani. A fémhalogenidek, -szulfátok és -nitrátok vízben általában jól oldódnak (Horváth, Mihalik és Sziklavári, Elméleti kohászat 1986).

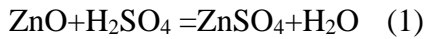
A kiinduló anyagokban lévő cél fémvegyületet általában híg savas oldattal, esetleg kén-dioxidot tartalmazó vízzel, klóros-vízzel, alkáli-cianidos oldattal, sokszor nátrium-klorid-, nátrium-tioszulfát-, vas(III)-szulfát-, ill. -klorid-, ammónium-hidroxid-, ammónium-karbonát-, nátrium-hidroxid-oldattal lúgozzák ki.

#### 2.1.2.1. Kénsavas kioldás

Az egyik legolcsóbb és legtöbbet használt oldószer a híg kénsavas oldat, amely sok fémvegyületet oldható fémszulfáttá alakít át. Hatását a vas(III)-szulfát fokozza. Más savas

oldószerrel általában csak akkor dolgoznak, ha a fém szulfátja nem oldódik vízben, vagy a mátrix sok kénsavat fogyaszt.

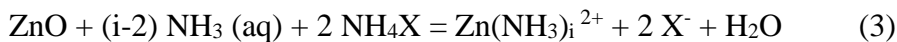
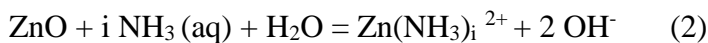
Például a cink-oxid (cinkit) kénsavban történő oldása az alábbi (1) reakcióegyenlet szerint játszódik le:



Minél nagyobb az alkalmazott kénsav koncentrációja, általában annál nagyobb az elérhető cink kihozatal az oldatban (Napo, és mtsai. 2011), és az oldás sebességét alapvetően a diffúzió határozza meg (Kim és Lee 2016) (Abdel-Aal 2000).

### 2.1.2.2. *Kompleképzéses eljárások -lúgzás ammóniás ammónium-karbonát oldattal*

Az amfoter jellemű fémek (pl. Zn, Sn, Pb) lúgokban is oldódnak, hidrogénfejlődés és komplexképződés közben. Tekintettel arra, hogy ezt a típusú lúgzást az EAF por esetén én is vizsgáltam, a cink példáján mutatom be a folyamatokat. Az oxidos cink-tartalmú nyersanyagok esetében ammóniával, vagy ammónia-ammóniumsóoldattal végzett kilúgzás folyamán, a következő általános egyenletekkel szemléltethető reakciók játszódhatnak le (2, 3) (Kazinczy 2006).



(ahol  $i$  értéke 2, 3, vagy 4 lehet;  $X$  fél mól karbonátot, vagy szulfátot, illetve egy mól nitrátot vagy kloridot jelent).

Az ammóniumsó ellenionjának, az ammónia-oldat koncentrációjának, a pH-nak és a  $\text{Zn} : \text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$  arányának meghatározó szerepe van abban, hogy milyen vegyületek képződnek a kilúgzási reakciókban (Kótai, és mtsai. 2003). Ha ammónium-karbonát és ammónium-hidrogén-karbonát a kilúgzószer, akkor cink-tetraamin-karbonát,  $([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3)$  keletkezhet.

### 2.1.2.3. *Baktériumos lúgzás*

A bioszolubilizáció a fémek heterogén szilárd fázisból történő kioldását jelenti mikroorganizmusok segítségével. A mikroorganizmusok alkalmazása számos előnnyel jár: energiaigényük csekély, hatékonyan működnek, továbbá kevés környezetvédelmi problémát okoznak (Bokányi, Varga és Máday-Üveges 2019).

A bioszolubilizálási, biolúgzási eljárásnak négy fő fázisa van:

- mikroorganizmusok kultiválása (szaporítása), biooldat előállítás;
- fémtartalmú heterogén szilárd fázis és a biooldat érintkeztetése;
- szilárd és a folyadék fázisok mechanikai szétválasztása;
- fém kinyerése az oldatból kémiai vagy biológiai módszerekkel.

Alapvetően a mikroorganizmusok három csoportja alkalmas erre a feladatra: az autotróf acidofil baktériumok, bizonyos gombák (pl. *Aspergillus niger*) és a ciano-baktériumok (pl. *Chromobacterium violaceum*).

A legrégebbi adatok az *Acidithiobacillusok* alkalmazásáról szólnak; többnyire szulfidos ásványokon, 1,0-5 pH-érték között, mezofil (30...38°C) hőmérsékleti tartományban végeztek kioldási kísérleteket és későbbi ipari megvalósításokat (Karavaiko, G. I. és mtsai. 1988). Az *Acidithiobacillus* nemzetséghez tartozó fajok acidofil, Gram-negatív, pálcika alakú aerob baktériumok, amelyek az autotróf szaporodásukhoz szükséges szén a levegőben lévő CO<sub>2</sub>-ből, míg az energiát az elemi kén és a kénvegyületek, ill. vas és vasvegyületek oxidációja során nyerik. Mind a természetes, mind a mesterséges savas környezetet elviselik, így savas tavakból, folyóvizekből, kénes forrásokból, savas bányavízből is izolálták szerte a világban. Miközben minden *Acidithiobacillus* képes a kén oxidációjára, egyesek képesek a Fe<sup>2+</sup> disszimilációs oxidációjának katalizálására is. Vannak köztük közepesen termofil, mezofil hőmérsékleti tartományú és hidegtűrők is.

Alkalmazás szempontjából a mezofileknek van nagyobb jelentősége. Ilyen az *Acidithiobacillus ferrooxidans*, amely a Fe<sup>2+</sup> ionokat oxidálja Fe<sup>3+</sup> -ionokká, emellett a kénvegyületekből (S<sup>0</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S vagy poliszulfidok) kénsavat termel. Az optimális pH-tartománya 1,5-2,0. Hasonló jellemzői vannak az *Acidithiobacillus ferridurans*nak, amely az elemi ként (S<sup>0</sup>) és a Fe<sup>2+</sup> és az, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>-ionokat, illetve hidrogént képes felhasználni elektrondonorként (Hedrich és Johnson 2013). Az *Acidithiobacillus thiooxidans* kén-oxidáló speciesz akár 4,3 pH-értékig is képes szaporodni. Metabolizmusukban rejlő lehetőségek miatt ezeknek a baktériumoknak kiemelt szerep juthat az elektronikai hulladékok feldolgozásában és a fosszilis energiahordozók – beleértve a biogázt is – kéntelenítésében. Ugyanakkor, hasznosságuk mellett olyan környezeti károkért is felelősek, mint a savas bánya- és meddőhányó víz termelődése, cement és beton korrózió (Nunez,H. és mtsai. 2016). A vasoxidáló baktériumok segítségével végbemenő oldási mechanizmus tekintetében két típust különböztetünk meg, azzal a megjegyzéssel, hogy sok esetben ezek szimultán fordulnak elő. Az első, az ún. kontakt mechanizmus lényege, hogy a baktérium megtelepszik a szilárd részecske felületén – elsősorban a sarkokon, éleken és repedésekben – a sejten kívüli polimer rétegnek a segítségével (extracellular polimer substances (EPS)), amely réteg

a sejtfal és a szilárd felület között helyezkedik el. Az EPS tartalmaz  $\text{Fe}^3$ -glukuron sav komplexeket, amelyeknek  $\text{Fe}^{3+}$ -ja redukálódik  $\text{Fe}^{2+}$ -ig a nyersanyag szolgáltatja elektronnal. Ez utóbbi a sejtfalig diffundál és újból oxidál, ezúttal enzimekatalitikus redox-reakció szerint. Ezzel beindul a reakció-sorozat, amelynek eredménye a vízben oldható fémszulfátok és a vas(III)-szulfát, valamint a kénsav keletkezése. A második, az ún. non-kontakt mechanizmust tovább kategorizálhatjuk tioszulfát és poliszulfid mechanizmusra, alapja a  $\text{Fe}^{3+}$  -  $\text{Fe}^{2+}$  ciklus (Schrichandan, H. és mtsai. 2019). A  $\text{Fe}^{3+}$ , mint erős oxidálószer jelenlétében a szilárd szubsztrát oxidációja következik be, segítségével minden olyan fém oldatba vihető, amelynek szulfátja vízben oldható és a vas(II) - vas(III) rendszernél negatívabb redoxpotenciálú. A kénvegyületek biológiai oxidációja során keletkező kénsav pedig megfelelő környezetet biztosít az olyan savkedvelő mikroorganizmusok számára, mint az *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

A bioszolubilizálást hagyományosan in-situ és halmos eljárás technikai rendszerekben hajtják végre, azonban az optimális körülmények a különböző reaktoros rendszerekben biztosíthatók leginkább, folyamatszabályozás segítségével. Ezt a rendszert a finom diszperz anyagokra alkalmazzák. Bioszolubilizálás céljából legelőször alkalmazott reaktortípus a CSTR (continuous stirred tank reactor) vagyis a folyamatos üzemű és tökéletes keveredésű keverőtartályos reaktor. Ezeket a reaktorokat gyakran arany kinyerésénél, a flotációs koncentrátumban szulfidos formában lévő arany biooxidációs előkezelésére alkalmazzák. Az évente 20.000 tonna rezezt előállító BioCop eljárással dolgozó chilei üzem volt az első ipari méretben CSTR-t alkalmazó üzem, amelyet végül gazdasági okokra hivatkozva állítottak le. Ezt követően több reaktortípust is kifejlesztettek; a jó hatásfokkal működő reaktorok szinte kizárólagosan ellenáramúak (Natarajan 2018).

Általános érvényű megállapítás, hogy legyen szó elhasznált fémtartalmú eszközökről vagy gyártási melléktermékként keletkező fémtartalmú hulladékról, azok az életciklusuk során különböző kémiai és metallurgiai folyamatok eredményeképpen valamilyen mértékben tartalmaznak szennyezőket, az összetételük komplex. A hidrometallurgiai eljárás hatékony és megfelelő kezelés a legtöbb másodnyersanyagra nézve, mivel különböző szennyezettségi szintekhez alkalmazható, azonban a kezelendő szilárd anyag természetétől és felépítésétől függően megfelelő extraháló oldatot kell kiválasztani, hogy a kívánt fém - lehetőleg szelektíven - kioldódjon. A bioszolubilizálás során emellett számolni kell a mikroorganizmusok számára inhibitoroként viselkedő idegen anyagok okozta nem kívánt, a mikroorganizmusok pusztulását eredményező hatással is, mely általában gátat szab a néhány százaléknál nagyobb szilárdanyag tartalom alkalmazásának.



### 2.1.3. A lúgzás kinetikája

Lúgzás közben a folyamatok heterogén rendszerben, a szilárd anyag és az oldat határfelületén játszódnak le. A fémvegyület oldódása általában az alábbi lépésekből áll:

1. gáz halmazállapotú komponens abszorbeálása az oldatban (ha az oldáshoz gáz szükséges);
2. reagáló anyag eljutása az oldat belsejéből a fázishatárra;
3. reagáló anyag adszorpciója a szilárd fázis felületén;
4. kémiai reakció a szilárd fázis felületén;
5. a reakciótermék deszorpciója a szilárd fázis felületéről;
6. a reakciótermék eljutása a fázishatárról az oldat belsejébe.

A lúgzás sebességét a leglassúbb részfolyamat sebessége határozza meg. A második és a hatodik lépés sebességét a diffúzió sebessége, pontosabban a szilárd fázis felületén kialakuló  $\delta$  [cm] vastagságú tapadó folyadékfilmen keresztül történő diffúzió sebessége határozza meg.

A lúgzás folyamatában a reagáló anyag adszorpcióját, a kémiai reakciót és a reakciótermékek deszorpcióját a szilárd fázis felületéről, összevontan kémiai reakciónak tekintjük. E részfolyamatok mechanizmusa általában nincs teljesen tisztázva, arra azonban következtetni lehet, hogy a kémiai reakció vagy a diffúzió sebessége határozza-e meg a lúgzás sebességét. Ha ugyanis a diffúzió a meghatározó, akkor a lúgzás sebessége az oldat intenzív keverésének hatására nő, a hőmérséklet változtatása pedig lényegesen nem változtatja a sebességet, és ilyenkor a folyamat aktiválási szabadentalpiája elhanyagolhatóan kicsi (5-10 J/mol).

A gyors és hatékony extrakciót elősegíthetjük az extrahálandó anyag minél finomabb elosztatásával, hogy az érintkező felületek minél nagyobbak legyenek. Természetesen a finomra őrlés költséges, és csak addig gazdaságos, amíg ezáltal kinyerhető több fém értéke fedezi az őrlés költségét (Horváth, Sziklavári és Mihalik 1986).

Mindezek alapján a lúgzás sebességét alapvetően befolyásoló tényezők: a lúgzószer, a szemcseméret, a hőmérséklet, a keverés és a szilárd-oldószer arány. Ezen tényezők mellett még számításba lehet venni a szemcsék felületállapotának hatását is, melyet például az ún. aktiváló finomőrléssel lehet módosítani.

#### 2.1.4. Mechanikai aktiválás és annak lehetséges hatása a szilárd-folyadék extrakcióra

A mechanikai aktiválás hatását a cink, mint értékes fém alkotóinak az EAF szállóporból történő kioldására vonatkozóan vizsgáltam. A cél az volt, hogy a közönséges, így az ammóniás oldószerekben sem jól oldódó cink-ferrit szerkezetet sikerüljön megbontani, ezáltal a kioldás hatékonyságát fokozni.

A feltevés, miszerint a mechanikai aktiválás ígéretes előkezelés lehet, azon alapul, hogy a szilárd anyagok felületi energiája a finomörlés során változik. Ennek kiváltó oka lehet a kémiai kötések lokális felszakadása a szilárd test széttörése által; a felmelegedés, amelyet a törés, súrlódás és a plasztikus deformáció vált ki; és a mechanikai és hőhatások következtében a kristályrácsban bekövetkező deformáció.

A felületi tartományok energiacsökkenésével járó legegyszerűbb folyamat a mechanikai aktiválás során rendezetlenné vált kristályszerkezet spontán visszarendeződése. A rendeződés sohasem tökéletes, így ismételt igénybevételek során végül a kristályszerkezet fokozatosan amorfizálódik, ezáltal elérhetővé válhat az oldószer számára.

Mechanikai kezelés után gyakran megfigyelhető a szilárd anyagok oldékonyságának és oldási sebességének nagymértékű növekedése. Ezt a jelenséget kezdetben fémeknek savban való oldódására vonatkozóan írták le, de szerves anyagok szerves oldószerekben, kalcit, korund, bauxit, magnetit, galenit szerves savakban való oldhatóságának mechanikai aktiválás következtében való megnövekedését is megfigyelték. A mechanikai diszpergálás, a fajlagos felület növelése önmagában is az oldási sebességet növelő művelet, ha pedig a szemcsék mérete, illetve a felületen lévő egyenetlenségek mérete is igen kicsi, akkor megnövekszik az anyag oldékonysága is. Felületi, illetve mechanokémi aktiválás esetén azonban az oldhatóság ezen túlmenően is növekedhet, mert az anyagok amorf állapotban bármilyen oldószerben jobban oldódnak, mint kristályos állapotban (Juhász és Opoczky 1982).

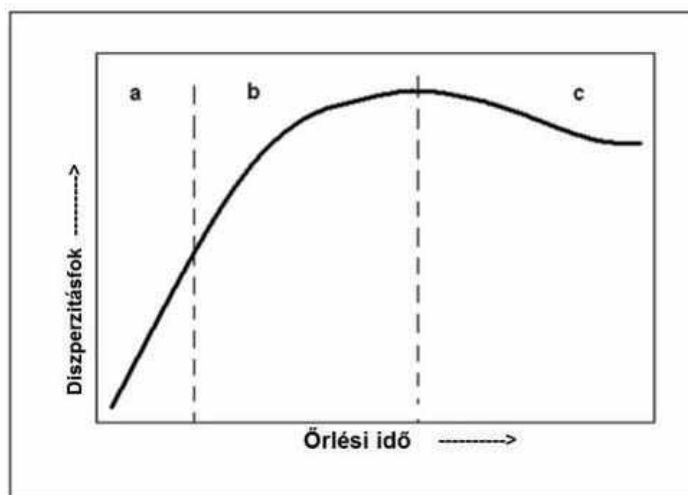
A mechanikai aktiváláshoz különböző típusú malmokat alkalmaznak, ezek: golyósmalom, bolygóműves malom, rezgőmalom, golyós keverőmalom, pörgetőmalom és hengeres malom (Baláz 2003).

A golyós keverőmalom egy függőleges fixen rögzített órlótégelyű malom, első változatában az órlógolyók mozgására lassan forgó rotor szolgált. Ma már nagysebességű (6-20m/s) keverőmalmokat alkalmaznak, az eredetileg nedves őrlésre optimalizált berendezések már száraz őrlésre is alkalmasak megfelelő körülmények (kis órlótest átmérő, forgási sebesség és töltési fok) mellett, valamint komoly fejlesztő-munka zajlik a vízszintes

tengelyű őrlés optimalizálása irányában (Rácz, Á. 2020). Mechanokémiai feladatokra ez a malomtípus előnyösebb a rezgő-, illetve golyósmalmokhoz képest, mivel az őrlési idő függvényében a fajlagos őrlési energia ennél a típusnál a legnagyobb (Mucsi, és mtsai. 2015).

A mechanikai aktiválás elsődleges hatása az ásványos szemcsék törése, ami számos fizikai-kémiai tulajdonság megváltozását vonja maga után. A nagy energiájú őrlés hatására a szemcsék száma nő, emellett új felületek keletkeznek.

A folyamat nyomon követhető, amennyiben a szemcsék diszperzitásfokának változását megvizsgáljuk a 2.1.2 ábra szerint. A Juhász és Opoczky által közölt diagrammon is látható, hogy az idő előrehaladtával az őrléssel befektetett munka kezdetben a szemcseméret csökkenésre, vagyis a diszperzitásfok növekedésére fordítódik, majd ezt követően a finomodás megáll, sőt az anyag durvulása következik be. Ebben, a harmadik szakaszban történhetnek kristályszerkezetbeli változások, mechanokémiai reakciók, amelyet a részecskék agglomerációja jelez.



2.1.2. ábra: A diszperzitásfok változása az őrlési idővel (Juhász és Opoczky 2003)

Éppen emiatt a mechanikailag aktivált finomszemcsés anyagok mennyiségi analiziséhez a leggyakrabban alkalmazott vizsgálati módszer a fajlagos felület-, a szemcseméret- és a szemcsealak-vizsgálat. A fajlagos felület mérésére az adszorpciós felület mérése és a szemcseméret eloszlásból számolt granulometrikus felület meghatározás alkalmas.

Ásványokból történő fémkinyerésre a hagyományos módszerek között is akadnak olyanok, amelyekben mechanikai úton igyekeznek javítani a lúgzó szer hozzáférését a célkomponenshez. A fémek kinyerésének kulcslépése a lúgzás, amelynek kimenetelét

egyrészt a helyes lúgzószert megválasztása, másrészt a szilárd anyag megfelelő előkészítése nagyban befolyásolja. A leggyakoribb előkezelési módszerek a termikus és mechanikai aktiválás. Mechanikai aktiválással csökkenthető a bomlási hőmérséklet, és olyan mértékű rendezetlenség áll elő, amely a termikus aktiválásnál nem jelentkezik (Baláz 2003).

Általánosságban elmondható, hogy a mechanikai aktiválás pozitív hatással van a lúgzás kinetikájára. Zelikman és társai már 1975-ben dokumentálták, hogy a kristályrácsban lévő kötések felszakadása az aktiválási energia csökkenésével és a lúgzás kihozatalának növekedésével jár.

$$\Delta E^* = E - E^* \quad (4)$$

$$k^* = k * e^{\frac{\Delta E^*}{RT}} \quad (5)$$

ahol E a látszólagos aktiválási energia nem rendezetlen ásványban; E\* a látszólagos aktiválási energia a rendezetlen ásványban; k: pre-exponenciális faktor, R: gázállandó; T: reakció hőmérséklet. k\*: a lúgzás sebességi állandója a rendezetlen szerkezetű ásványra (Baláz 2003).

A hidrometallurgiai eljárások eredményessége mechanikai aktiválással fokozható, köszönhetően az új felület keletkezésének, illetve az olyan szerkezetbeli változásnak, mint pl. a rácshibák megjelenése (Senna 1989).

A mechanikai aktiválás előnyei között sorolható fel az alacsonyabb reakció hőmérséklet, az oldás sebességének és az oldhatóságnak a növekedése, vízoldható vegyületek előkészítése, egyszerűbb és olcsóbb reaktorok, és rövidebb reakcióidő.

Egyebek mellett szulfidos koncentrátumok oldhatóságának változását Fe, Cu, Pb, Zn, Mo, As, Au, Re tartalommal vizsgálták már mechanikai aktiválást követően. Például a réz kalkopiritből történő kioldására jelentős hatékonyság növekedésről számol be aktiváló órleést követően (Achimovicova, Balaz és Briancin 2006) és (Bai és mtsai. 2022) is. A tesztek eredményei alapján néhány eljárás (pl. Lurgi, Activox, MELT) már ipari méretekben is megvalósult (Baláz 2003).

#### 2.1.5. Oldatkezelés/oldattisztítás

A különböző primer- vagy másodnyersanyagból történt kémiai és/vagy biológiai kioldást követően a következő lépés a fémek oldatból történő, lehetőleg szelektív kinyerése. Ez legtöbb esetben csak többlépcsős eljárásban valósítható meg. A fémtartalmú oldatok kezelésére vonatkozó szakirodalmi áttekintést jelen fejezetben általánosságban ismertetem, függetlenül attól, hogy a szóban forgó oldat valamely hulladék újrahasznosítása során

keletkezett vagy valamely pl. fémfelületkezelési technológia melléktermékeként. Az oldatkezelési/oldattisztítási eljárások alapjai megegyeznek, az eljárástechnikai cél viszont a különböző: miszerint egyik esetben a cél az oldatból a fémek kinyerése és azok további felhasználása, másik esetben pedig elsősorban a víz megtisztítása a fémszennyezőktől.

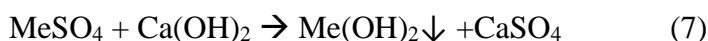
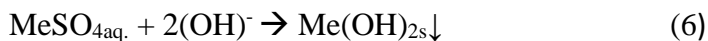
#### 2.1.5.1. *Fémek oldatból történő visszanyerése kicsapatással*

A kémiai kicsapatás hatékony és legszélesebb körben alkalmazott eljárás az ipari gyakorlatban. A kémiai kicsapatás egy alapvetően egyszerű és alacsony költségű eljárás, melynek során a vízben oldott állapotban lévő fémek, megfelelő körülmények között az alkalmazott kicsapó vegyszerekkel reagálva oldhatatlan csapadékot képeznek. A keletkezett csapadék ezután ülepítéssel vagy szűréssel távolítható el. A hagyományos kémiai kicsapatási eljárások szulfidos vagy hidroxidos csapadékképzésen alapulnak (Fu és Wang 2011). Munkám során a hidroxidos kicsapatást alkalmaztam.

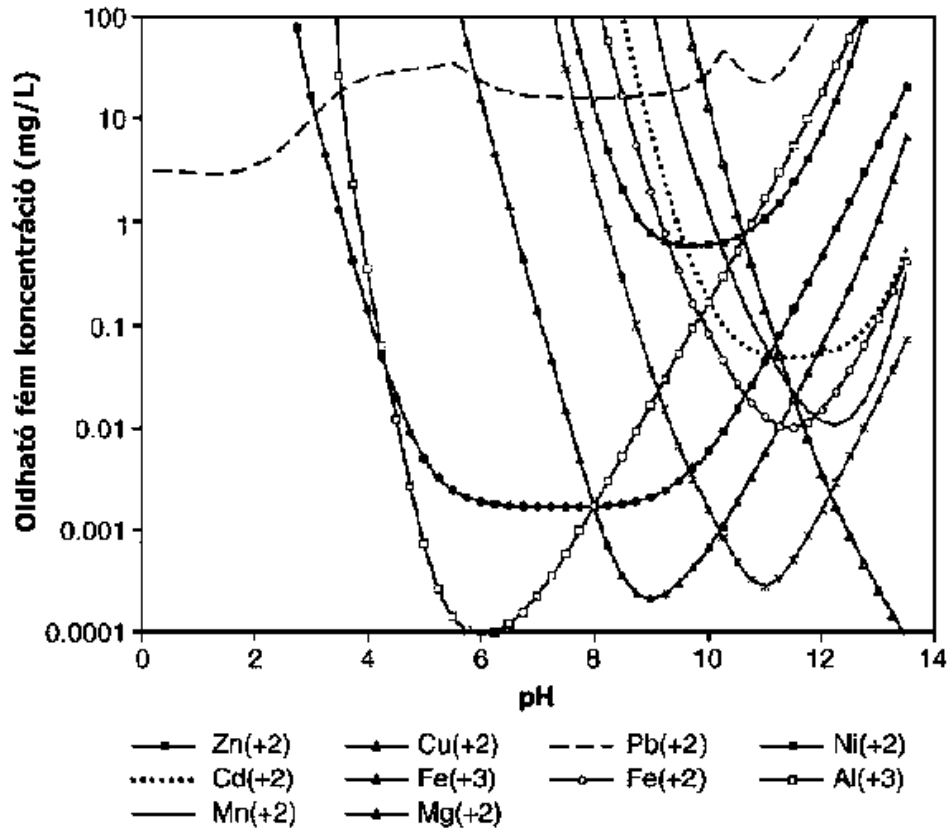
#### *Hidroxidos kicsapatás*

A hidroxidos kicsapatást semlegesítő kicsapatásnak is nevezik, mivel a különböző fém-hidroxidok oldhatósága általában a semleges közeli, 8-11-es pH tartományban a legkisebb (2.1.3. ábra), tehát a nehézfém ionok, mint pl. a Cr, Cu, Pb, Mn, Zn a lúgos oldatokból fém-hidroxid csapadék formájában kiválnak (Fu és Wang 2011). A vas(III) és az alumínium oldhatósága 7 pH alatti értéken a legkisebb, így azok szelektíven kicsapathatóak az oldatokból.

A hidroxidos fémion ( $\text{Me}^{x+}$ ) kicsapatása történhet nátrium-hidroxiddal, ammónium-hidroxiddal, kalcium-oxiddal/ kalcium-hidroxiddal, magnézium-hidroxiddal. A hidroxidos kicsapás során lejátszódó reakcióegyenlet általános alakja (6), illetve pl. a kalcium-hidroxiddal (7) a következő:



A kalcium-oxid és kalcium-hidroxid alkalmazása során, a kezelendő víz savasságától és fémtartalmától függően változó mennyiségű  $\text{Ca}^{2+}$  kerül a rendszerbe, amely csökkentheti a kezelés hatékonyságát. Egyrészt azért, mert a kalcium ion oldhatatlan vagy kevésbé jól oldódó só formájában csapadékot képezhet a fémet kísérő anionnal, illetve sok komponensből álló szilárd fázist alkothat, másrészt számos anionnal termodinamikailag stabil komplexet képes képezni.



2.1.3. ábra: Fém-hidroxidok oldhatóságának pH függése (Lewis 2010)

A másodlagos kicsapási reakció hatása a kezelés összeteljesítményét tekintve gyakran nem előnyös. Abban az esetben, amikor erősen savas oldat kerül kezelésre, nagy mennyiségű mészre van szükség. Jelentős mennyiségű, másodlagos csapadékot, pl.: gipszet tartalmazó iszap keletkezhet, mely kezelésének és lerakásának költségével számolni kell. Továbbá, a másodlagos csapadék bizonyos esetekben jelentős mértékben destabilizálhatja a fém-hidroxid csapadékot azáltal, hogy elősegíti a koloidképződést, ami a későbbi fázisszétválasztásnál okozhat problémát (Glasner és Weiss 1980). Laboratóriumi tapasztalat szerint azonban csak extrém esetben fordulhat elő vizes fázisú komplexképződés, és optimális kezelési körülmények között a gipsz, illetve kalcit keletkezése csak kismértékben befolyásolja a kezelés hatékonyságát (Baltpurvins, és mtsai. 1997). Arra is van szakirodalmi adat, hogy ugyanazon a pH értéken a meszes kicsapítás eredményeképpen kapott iszap szűrhetőségi tulajdonságai jobbak, mint a NaOH-os kezelés esetén, miközben a kicsapítás hatásfoka közel azonos vagy éppen a mész javára nagyobb (Djedidi és mtsai. 2009).

## 2.2. Acélgyártó ívkemence szállóporának feldolgozása (EAF POR)

Mielőtt az EAF por hasznosítására kidolgozott módszereket és kutatási irányokat ismertetném, fontos, hogy megismerjük magának a másodnyersanyagnak a keletkezési körülményeit és a rendelkezésre álló/hasznosítandó volumeneket.

### 2.2.1. EAF por jellemzői

A worldsteel (Steel statistical yearbook 2020) adatai alapján 2019-ben világviszonylatban 1,874 Mrd tonna acélt gyártottak, melynek 27,9%-át tette ki az elektroacélműből származó mennyiség. Az elektroacélműi gyártás során, akár 100% acélhulladék beolvasztása is megvalósítható, ekkor azonban mind az ötvözőelemek, mind a különböző felületkezelési eljárásokból (pl.: tűzi-horganyzás) származó, a betét szempontjából szennyező anyagok is bekerülnek a kemencébe. Az illékony fémek (Zn, Pb, Cd, stb.) az acélgyártás hőmérsékletén gáz/gőz formájában távoznak az olvadékból, majd később a lehűlés során ezek a szennyező fémek kondenzálódnak, oxidálódnak, végül a füstgázban lévő porral együtt kerülnek leválasztásra. Az elektroacélműben ily módon 15-23 kg/t acél mennyiségű szállópor keletkezik (Antrekowitsch és Rösler 2015). A szállópor fő komponense a vas, illetve a vas-oxid, de az előbb említett folyamatok eredményeképpen 2-43%-os cink tartalom is jellemezheti attól függően, mennyi a kemencébe éppen beadott acélhulladék aránya. Az acélgyártó ívkemence szállópora ezek mellett tartalmaz salakanyagokat (mész/fluorpát), ólom-, króm- és nikkel-oxidokat, valamint a fém-oxidok mellett termodinamikailag nagyon stabilis ferriteket (spinelleket). A ferritek olyan vegyes oxidok, melyekben a nehézfém mellett Fe(III) ion is található. A mai gyakorlat szerint az így keletkezett elektroacélműi szállópor (EAF por) jelentős része, mintegy 50-55%-a veszélyes hulladékként depóniára kerül (Antrekowitsch és Rösler 2015), azonban a lerakás éppen a magas fémtartalom miatt nem gazdaságos, és környezeti kockázatot is jelent.

Az EAF por hasznosítására számos kutatási projekt indult, ezek egy része az anyagában történő hasznosítást tűzte ki célul. Vizsgálták például aszfalt keverékben töltőanyagként történő alkalmazását, optimális mennyiségben bekeverve (a kötőanyag 5% V/V-a) javultak az aszfalt kifáradási tulajdonságai (Alsheyab és Khedaywi 2013). TCLP-EPA 1311 szabvány szerinti (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) módszerrel vizsgálva emellett az EAF porral készült útburkolatból a vizsgált fémekre nézve határérték

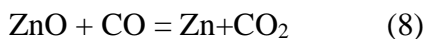
alatti fémkoncentrációt mérték. Hozzá kell tenni azonban, hogy az ecetsavas eluátum Zn tartalma viszonylag magas, 7mg/l értékre adódott (Sayadi és Hesami 2017).

### 2.2.2. A cink kinyerésére irányuló feldolgozási eljárások

Jellegük szerint piro-, illetve hidrometallurgiai kategóriákba tartozó eljárások ismertek, előrevetítendő azonban, hogy egyedül a pirometallurgiai Waelz-kemencés eljárást alkalmazzák ipari méretben világszerte, kb. 30 üzemben (Antrekowitsch, Rösler és Steinacker 2015).

A Waelz eljárás során a kezelendő por szilícium-dioxiddal és redukáló anyagokkal (pl. kokszzporral) bekeverve 1100°C -os hőmérsékletre hevítve kerül olvasztásra forgódobos kemencében.

A cink-oxid (ZnO) redukciója a betét/elegy lágyuláspontja alatti hőmérsékleten játszódik le a (8) reakcióegyenlet szerint.



Ezen a hőmérsékleten a redukálódott cink illékony, párolog, majd a kemence felső részén, az ottani égéslevegő bevezetése eredményeként visszaoxidálódik. A cink mellett az ólom és egyes illékony halogén vegyületek is ezt az utat járják be és a porfrakcióval kerülnek leválasztásra a füstgázból oly módon, hogy a szilárd szemcsékre ráült illékony poralkotók a füstgáz hűtéskor kondenzálódnak. A vas, réz, nikkel, mangán és króm fémek az acéolvadék fázisba kerülnek, míg a jellegzetes salakalkotók, mint SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO túlnyomórészt az oxidos salakfázisba jutnak. Hűtés, osztályozás és törés után a salak felhasználható útépitésre, továbbá, a cementgyártásnál, vagy vashordozó nyersanyagként a vas-és acéliparban. A folyamat eredményeképpen a porleválasztóban felfogott ún. Waelz-oxid magas cink-oxid (>55) és alacsony vas-oxid tartalommal bír (<4%). A halogének és egyéb szennyezők, mint a nátrium, kálium és kén, nátrium-karbonátos, majd vizes mosással távolítható el, így a termék kevesebb, mint 0,2% halogéntartalommal a folyamat végén hidrometallurgiai - elektrolízises cinkelőállítás nyersanyagaként felhasználható (Színesfém gyártás - IPPC 168. oldal).

Az eljárás továbbfejlesztett változata a kétlépéses Waelz eljárás, melynek lényege, hogy alkalmazása során két egymáshoz kapcsolt forgó dobkemencével dolgoznak. Az első kemencébe adagolják az ívkemence szállóporát, ahol eltávolítják a különböző nehézfémeket és kloridokat, s az így keletkező vasban dús maradék visszajártható. Az első kemence füstgázából leválasztott szállópor a második kemencébe kerül, ahol a kezelés célja az ólom-



és kadmium-vegyületektől a cink-oxid elválasztása. Az eljárás előnye, hogy könnyen adaptálható a változó betétviszonyokhoz

### 2.2.2.1. A hidrometallurgiai eljárások

A hidrometallurgiai tudományág a XX. sz. elejétől erősen fejlődött, számos oldalágban kapcsolódva a pirometallurgiai eljárásokhoz, főleg a Zn, a Cu és a Ni vonatkozásában. Ezeknél a fémeknél kezdetben főleg a koncentrátumok kezelésére használták, a hulladékok kezelésére az utóbbi 30 évben alkalmazzák. Hidrometallurgiai módszerekkel fémek és fémvegyületek egyaránt előállíthatók.

Az EAF por példáján az esetleges, például termikus előkezelést követően első lépés a cink és kadmium kioldása savak vagy lúgok vizes oldatában (ammónium-klorid, kénsav, nátrium-hidroxid, kalcium-klorid oldatai), ezt követően az oldat tisztítása általában kicsapatással történhet, majd a cinket vagy az oldat hidrolízisével és a csapadékot hevítve oxid alakban nyerik ki, vagy elektrolízissel választják le a katódon. Szulfátos oldat esetén az anód: 0,5 -1% ezüst-tartalmú ólom; a katód alumíniumlemez (Zsadányi, és mtsai. 2002) . Az EAF por kezelésére alkalmazott hidrometallurgiai módszerek lényegét, az alkalmazott oldószer szerint csoportosítva, az alábbi, 2.2.1 táblázat foglalja össze. (Dreisinger, Peters és Morgan 1990)

2.2.1. táblázat: Hidrometallurgiai eljárásokban alkalmazott oldószerek (Dreisinger, Peters és Morgan 1990) nyomán

Oldószer	Alkalmazás lényege	Hátrányok
NaOH	Cink-oxid NaOH-val való oldása, azt követően elektrolízissel cinkpor kinyerése rozsdamentes acél elektródákon	Nagy vegyszer szükséglet; bonyolult elektrolízis; a lúgzási maradék környezetre veszélyes
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH: 4-5)	A cink H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val való kioldása, majd oldattisztítás és elektrolízis.	Alacsony cink kihozatal; az ólom-szulfát a maradékban toxikus hulladék
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH <2)	Kétlépcsős kioldás, azt követően tisztítás és elektrolízis	Az ólom-szulfát a maradékban toxikus hulladék
HCl	Sósavas kioldás pH <1 környezetben. Az oldat klórozása a vas kicsapatása céljából	Klór kezelése; az oldószeres extrakció és elektrolízis drága és bonyolult
NH <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cink lúgzása, majd cink-karbonát formában kicsapatás	Az ólom-karbonát a maradékban toxikus összetevő; CO <sub>2</sub> felhasználás karbonálás során

Számos hidrometallurgiai eljárást fejlesztettek ki azzal a céllal, hogy az acélművekből származó szállóport kezelni tudják. A kezdeti próbálkozások idején a kénsavas technológiák álltak a figyelem középpontjában. Ezek az eljárások azonban elbuktak egyrészt az EAF porra jellemző magas Fe/Zn arány miatt, másrészt pedig a magas halogén tartalom miatt, amely a cink-szulfát elektrolízisét lehetetlenné tette. Az alkáli eljárások potenciális előnyét az jelentette, hogy az alkáli lúgzószerekkel szemben a vas nagyrésze oldhatatlannak bizonyult, így tehát az alkáli oldószerrel végzett kísérletek egyre szaporodtak. Néhány eljárás sikerének azonban korlátot szabott az, hogy a cink-ferrit cinktartalmát nem sikerült kioldani az előzetes redukáló pörkölés ellenére sem. Mind a savas, mind a lúgos eljárás esetén halogenid tartalmú oldatot kaptak, ez viszont bonyolult további kezelést igényel, így az EAF por magas klorid tartalmából kifolyólag kezdetben azok az eljárások kerültek előtérbe, amelyek kloridot használnak a kioldáshoz.

A múlt század hetvenes éveiben AMAX üzemeltetett egy félüzemi méretű berendezést, nátronlúggal a cinkpor oldat tisztítására, és elektromos kinyerésre. Ez a kezdeményezés azonban mind technológiai, mind gazdasági okok miatt elvetésre került. Egy hasonló, marónátronnal dolgozó üzem később Franciaországban épült, és a Cebedau eljárásként híresült el. Ebben az eljárásban 21,2%-os Zn és 3,6%-os Pb tartalmú port dolgoztak fel. A Cebedau eljárás során 240 g/l koncentrációjú NaOH oldatot alkalmaznak a 95 °C-on történő lúgzáshoz. Ezt követően a kicsapatási reakció során az ólom és a réz eltávozik az oldatból. A hozzávetőleg 99,0 - 99,5 %-os tisztaságú cinket elektrokémiai úton nyerik ki. Az eljárás hátránya abban rejlik, hogy NaOH oldat alkalmazása miatt a folyamat során nagy mennyiségű, kezelésre szoruló melléktermék, hulladék-anyag képződik (Havlik, Friedrich és Stopic 2004).

A Zincex eljárást eredetileg a klorid-szulfát oldatokból történő cink kinyerésére fejlesztették ki. Ennek az eljárásnak az EAF porra való alkalmazása során a port hígított kénsavval lúgozzák, ezáltal a cink-oxid tartalom kioldódik, amelyet oldószeres extrakcióval közvetlenül kinyerhetünk.

Még a 90-es évek elején Cruells és társai (Cruells, Roca és Nunez 1992) publikálták a 0,1-2M kénsavas oldattal, 18-61°C-os hőmérsékleti tartományban végzett EAF por kioldási kísérleteik eredményét. A tesztekhez cink-oxidot és cink-ferritet tartalmazó EAF port használtak fel, összesen 22%-os cinktartalom volt jellemző. Vizsgálataik azt mutatták, hogy a vizsgált tartományon belül a sav töménységének változtatásától független a kioldott cink mennyisége, viszont az oldatba ment vas mennyisége arányos a savkoncentrációval.

Cink tekintetében a hatékonyság 90% körül mozgott, míg vas esetén 20-50% között változott a savkoncentrációtól függően. A kioldási idő egy óra volt minden esetben.

Az Ezinex-eljárás cinkoxid-tartalmú anyagokat, ívkemence szállóport, nyers cinkoxidot, sárgarézöntödék filter-porát, cinktartalmú pörköléket használhat fel alapanyagul. Az oldást autoklávokban, ammónium-kloridos oldat felhasználásával végzik, mintegy 70 – 80 °C közötti hőmérsékleten, a cink kinyerése szintén elektrokémiai módszerrel valósul meg. Az első lépcsőben a szállóport egy lúgzó reaktorba töltik, ahol azt ammóniás-alkáli-klorid bázisú elektrolitban oldják. A vas mellett a legtöbb nehézfém amin-komplex formában oldódik. A keletkező vas-oxid, cink-ferrit és szilícium tartalmú maradékot szűrik, majd szárítják. A kiszárított anyag koksszal történő pelletezés után visszaforgatható akár az elektromos-ív kemencébe is. A lejátszódó kémiai reakciók során a cink és a szennyezők oldatba mennek, a nehezen oldódó komponenseket szűrőn választják le. Az így nyert, még sok szennyezőt tartalmazó oldatból a cinknél elektropozitívabb tulajdonságú szennyezőket cinkporral ejtik ki.

Az eljárás első lépcsőjében az ívkemence vagy egyéb kohászati por nehézfém-tartalma oldódik fel az alábbi reakciók során:



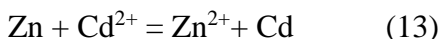
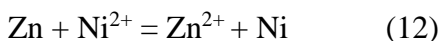
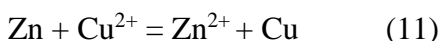
ahol a Me általános fém = Zn, Cd, Cu, Ni, Co.

A fentiekéntől eltérően az ólom a

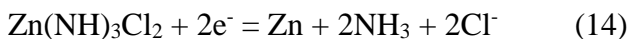


reakció szerint lép reakcióba a M jelű Na, K vagy NH<sub>4</sub> kloridjaival.

Az oldás után kapott oldat a fémkinyerés szempontjából szennyezett, azt tisztítani kell. A tisztítás a cementálás során következik be, melynek során cinkport adagolnak az oldatba. A cink, erősen elektronegatív lévén oldatba megy, és elektrokémiai reakciók során fémpor formájában kiejti a szennyezőket. A tipikus reakciók a következők:

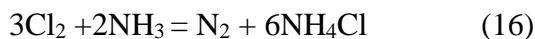


A reakciók lejátszódása után a 70%-os ólomtartalmú cementlepenyt szűrővel választják le az oldattól. A tiszta oldatot elektrolízishez viszik. Az elektrolit éppúgy, mint az oldószer semleges ammónium-klorid oldat. A folyamat során a tiszta cink a katódon válik le

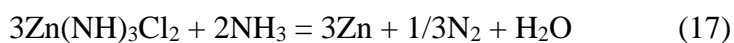


reakció szerint. Az anódon a





folyamatok játszódhatnak le, vagyis végül tiszta  $\text{N}_2$  fejlődik. Ennek megfelelően az elektrolízis bruttó reakciója:



Az oldatban a folyamatok során feldúsulnak a cinkkel nem kiejthető, és az elektródákon nem leváló anyagok. Ezek jól oldódó kloridokat képeznek, melyek közül a  $\text{CaCl}_2$  a szódával való reakcióval  $\text{CaCO}_3$ -má alakítható és leszűrhető, a többi klorid egy megfelelő szennyező koncentráció elérése után bepárlással töményíthető, és por formájában általában értékesíthető.

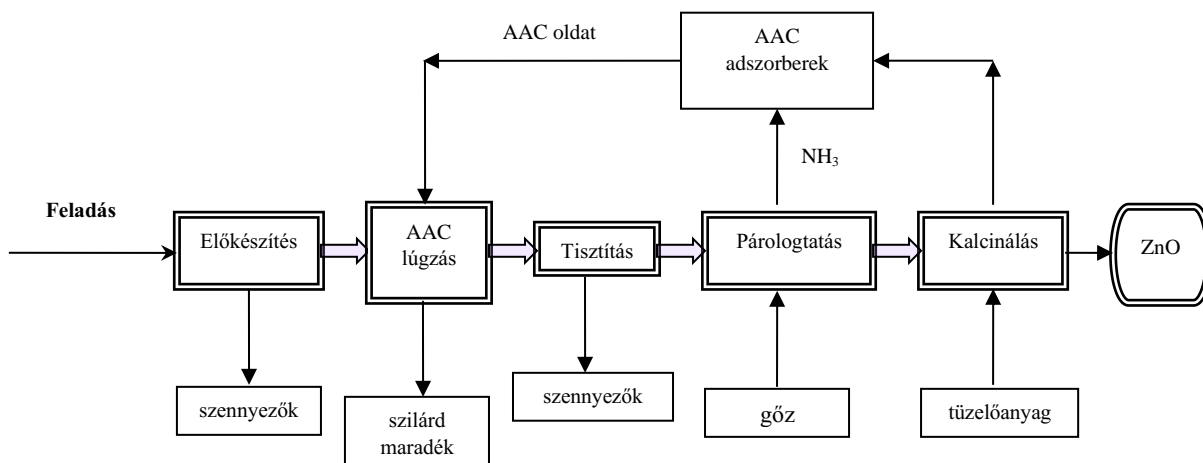
A tiszta oldatot elektrolízishez viszik. Az elektrolit éppúgy, mint az oldószer semleges ammónium-klorid oldat. A termék nagy tisztaságú kb. „Special High Grade” minőségű cinkpor, melyet a kád titánkatódján választanak le. Az eljárást ipari méretekben Olaszországban valósították meg (Hári és Kiss 2006).

A kénsavas és az ammónia-ammónium karbonátos kioldás összehasonlítása során úgy találták, hogy az ammónium-karbonát hatására kedvezőbb féмкиoldás valósul meg, mint csupán vizes ammónia oldat használata esetén, ezért valószínűsíthető, hogy a két vegyszer kombinált alkalmazásával fokozható a kioldás határfoka (Silva és mtsai. 2005).

Az ammónia-ammónium karbonát (AAC) rendszer fejlesztésében F.G. Prado tett jelentős lépéseket, abból a célból, hogy oldatba vigye és kicsapassa a cinket cink-karbonát formában a szállóporból (Prado és Rossiter 2007).

A *Caron eljárást*, melynek alapköve az AAC rendszer már az 1940-es évek elején Kubában használták. Az eljárás eredeti célja csupán a nikkelt lateritből történő kinyerése volt, azóta azonban alkalmazása számos más fém kinyerésére is kiterjedt, így többek között a cinkre is. A másodlagos - EAF porból történő - cink kinyerése céljából Japánban már 1990 óta működik üzem, emellett mind a Közel-Keleten, mind az USA-ban terveznek hasonló feldolgozó üzemeket létesíteni. Az eljárás iparban történő alkalmazásának oka abban rejlik, hogy a felhasznált oldószer, a reagensek visszaforgathatóak, így nincs károsanyag kibocsátás. Az eljárás másik előnye az, hogy míg a hidrometallurgiai módszerekben a felmerülő költségek jelentős hányadát az oldáshoz használt reagensek ára teszi ki, ebben az esetben a reagensek újbóli alkalmazhatósága költség csökkenést eredményez.

A Prado által cink ércre és EAF porra is tesztelt eljárás folyamatábrája a 2.2.1. ábrán látható:



2.2.1. ábra: A Caron eljárás

Az előkészítés során az oldható szennyezőket forró vizes mosással eltávolítják, majd ezt követően az AAC lúgzás sorba kapcsolt tartályreaktorokban ellenáramú keverés mellett történik, majd szűréssel szétválasztják a szilárd és a folyadék fázist. A folyadék tisztításon esik át, melynek célja a folyadékban maradt szennyezők eltávolítása - cink mellett rendszerint réz és kadmium marad az oldatban, -ám ezek könnyen eltávolíthatók cinkporral történő cementálással. Az eljárás következő kritikus pontja az ammónia elpárologtatása. Ebben a fázisban a cink cink- amino-karbonát komplex formában van jelen az oldatban, mely komplex vegyület hő hatására könnyen bomlik. Eredményképpen csapadékként cink-karbonát marad vissza, ammónia és szén-dioxid felszabadulása mellett. A két gázt az adszorberekhez vezetik, ahol AAC oldat keletkezik, így zárul a kör.

A Caron eljárást sikeresen alkalmazzák a cinknek ércből történő kinyerésére; a cink kihozatal ez esetben a feladástól függően 70-95 %, azonban amennyiben a kiindulási anyag EAF por, az eredmények elmaradnak az előzőektől, ugyanis ez a módszer önmagában nem képes a cink-ferrit formában jelenlévő cink kioldására. Prado (Prado és Rossiter 2007) szerint előzetes kalcinálással a kihozatal javítható, viszont ebben az esetben jelentős költségnövekedéssel kell számolni.

## **2.3. Elektronikai hulladékok feldolgozása, hangsúlyosan a kémiai és biológiai eljárásokra**

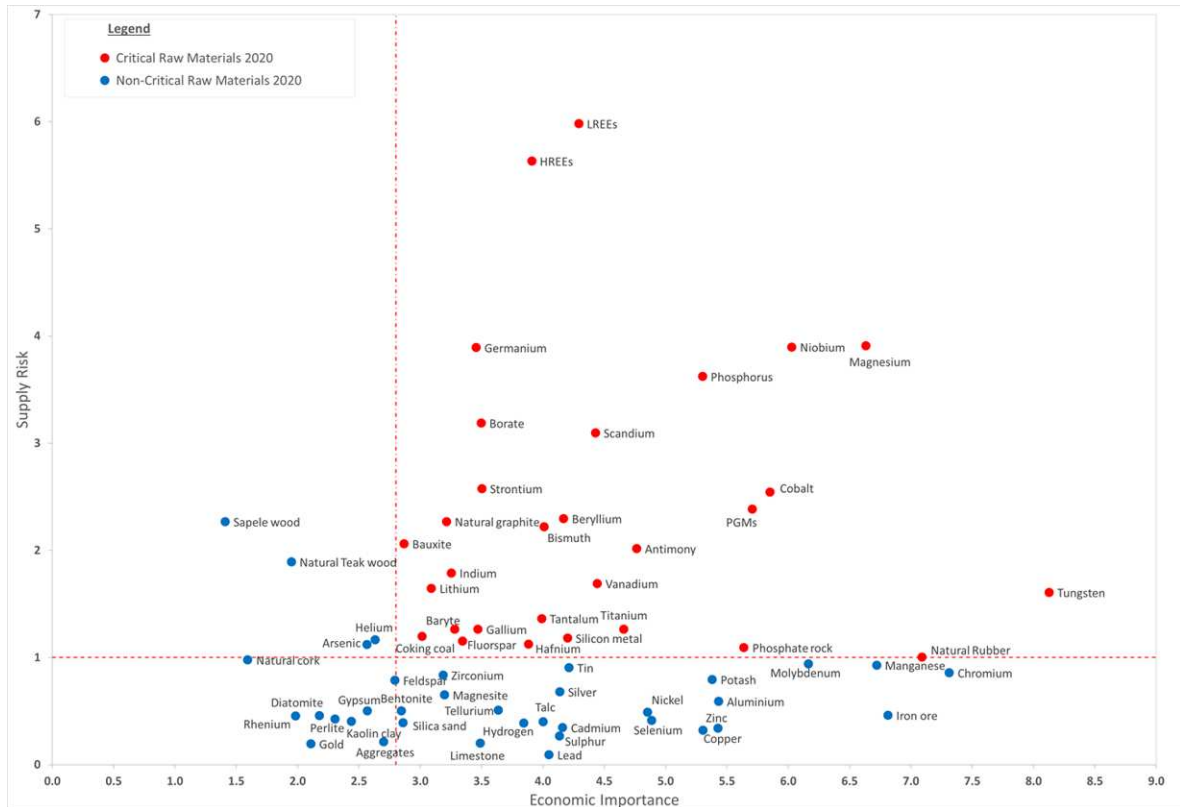
### 2.3.1. Általános jellemzők

A Global E-waste Monitor 2020-ban kiadott jelentése (Forti, és mtsai. 2020) szerint a világ elektronikai és elektromos hulladék termelése 2019-ban elérte az 53,6 millió tonnát. Ez az utóbbi 5 évben összesen 21%-os növekedést jelent, ami egyben azt is jelenti, hogy ez a lakossági hulladéktípus növekszik legnagyobb mértékben. A szakértők becslései szerint 2030-ra már 74 millió tonnára tehető majd az éves szinten keletkező e-hulladékok mennyisége (Baldé, és mtsai. 2020).

A 197/2014. (VIII. 1.) Kormányrendelet az elektromos és elektronikus berendezésekkel kapcsolatos hulladékgazdálkodási tevékenységekről hat kategóriát különböztet meg, néhány tipikus hulladéktípussal szemléltetve, ezek a következők:

- lámpák (fluoreszcens-, fénycsőes-, LED-lámpák),
- kisgépek (porszívó, mikrohullámú sütő, hajszárító, vasaló, kenyérpíró, elektromos játékok, rádiókészülék, videókamerák),
- képernyők (TV, monitor, laptop, tablet),
- nagygépek (mosógép, szárítógép, mosogatógép, nyomtató),
- hőcserélő berendezések (hűtő, fagyasztó, légkondicionáló, hőszivattyú),
- kisméretű IT eszközök (mobiltelefon, GPS, router, számítógép).

A tipikus elektronikai hulladékok főbb alkatrészcsoportjai közé tartoznak a vákuum elektroncsövek, félvezető alkatrészek, a különböző képernyők és azok háttérvilágítása, a nyomtatott áramköri lapok (NYÁK), illetve az akkumulátorok. Az újrahasznosítás tekintetében az utóbbi évtizedben már nemcsak a nemesfémek állnak a fókuszban, hanem egyre nagyobb figyelem irányul azokra az alkatrészekre is, amelyek kritikus fémtartalma jelentős. Valamely nyersanyag kritikus fontosságának meghatározásához használt két fő paraméter: annak gazdasági jelentősége és az ellátási kockázata. Eszerint az Európai Bizottság által kiadott legutóbbi, 2020-as listában jelenleg 30 nyersanyag került azonosításra, mint kritikus nyersanyag (Commission 2020). A 2.3.1. ábrán bemutatott, aktuális CRMs (kritikus nyersanyagok) diagramon pirossal jelölve látható a teljes lista, emellett az egyes elemek elhelyezkedése is szemléletes.



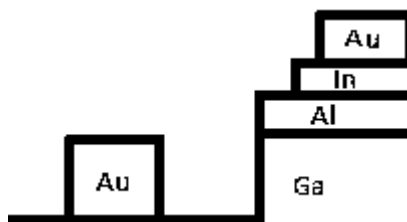
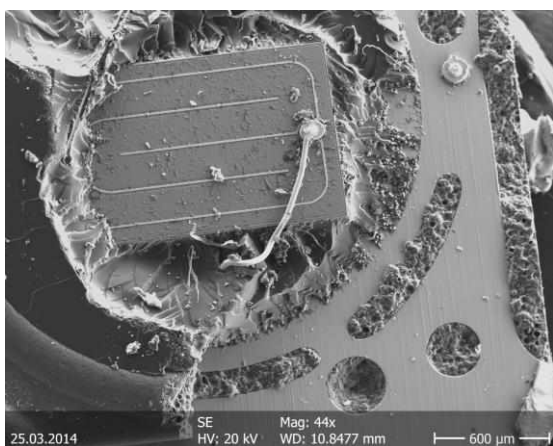
2.3.1. ábra: Nyersanyagok besorolása gazdasági jelentőségük és az ellátási biztonságuk szerint az Európai Bizottság által (Commission 2020)

Eszerint az ellátási kockázatuk alapján kiemelten fontosak a ritkaföldfémek (továbbiakban RFF); az ábrán két csoportba sorolva a könnyű LREEs néven a periódusos rendszer elemei az 57-64-es rendszámig, HREEs jelöléssel pedig 65-71-es rendszámig, plusz a 39-es számú ittrium. Amennyiben pedig csak a gazdasági jelentőséget nézzük, akkor a volfrám áll a legkiemelkedőbb helyen. A listát 3 évente felülvizsgálják, így például a korábbi, 2017-eshez képest 2020-ban új belépő a bauxit, a lítium és a titán, a hélium pedig kikerült a kritikus elemek közül.

A high-tech ipar egyre nagyobb mennyiségben alkalmazza a speciális tulajdonságaik révén a RFF-eket, így a lantanoidák és a szintén ide sorolt szkandium és az ittrium felhasználása is növekszik, de az előállított gallium és indium közel teljes mennyisége is az elektronikában jelenik meg, mint vezető, félvezető, ötvöző anyagok. Az akkumulátorok vonatkozásában is kritikus elemeket találunk az alkotók között, hiszen a nikkell-metál hidrid (NiMH) akkumulátorokban csaknem minden fő összetevő kritikus elem (RFF, Co, Ti, V), de az elektromos autók elterjedésével egyre nagyobb volumenben gyártott Li-ion akkumulátorok esetén szintén CRM-ek az alkotók. Belátható, hogy főként azoknál az

elemeknél, amelyekre nézve az EU magas hozzáférési kockázattal számol, a hulladékból történő visszanyerés kiemelten fontos feladat és jól felfogott érdekünk.

Az elektronikai eszközök fejlődésében, különösen az IT szektorban, jól megfigyelhető, hogy a készülékek egyre kisebbek, vékonyabbak, könnyebbek. Ezzel együtt azok alkatrészeinek mérete is folyamatosan csökken, ami kihívást jelent az újrahasznosításuk során. Például, ha megfigyeljük az 2.3.2. ábra segítségével egy fény emittáló dióda (továbbiakban LED) chip felépítését, akkor láthatjuk, hogy a különböző céllal alkalmazott fémek vékony szálban, vagy bevonatként jelennek meg. Az Intézetünk által vizsgált LED-ben, például, a galliumréteghez történő arany vezetékkelés rétegelt szerkezettel oldották meg. Így a vezeték a gallium tartalmú rétegen helyezkedik el, a köztes perem az alumínium, míg a legfelső réteg az indium tartalmú réteg (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014).



2.3.2. ábra: LG TVből szeparált LED tört felülete, felülnézeti SEM-felvétel 44 × nagyítás mellett (bal oldali kép) és a LED-chip szerkezeti felépítése (jobb oldali kép) (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014)

Azt, hogy a különböző elektronikai hulladékokban várhatóan mennyi lesz a fentnevezett értékes fémek mennyisége, pontosan meghatározni nagyon nehéz. Az eddig legtöbbet kutatott nyomtatott áramköri (NYÁK) lapok publikált összetételi adatait tekintve, jelentős szórást tapasztalunk, bizonyos fémek esetében egyáltalán nem egyeznek a különböző irodalmi adatok. Ebben szerepet játszhat, hogy nincs elfogadott metódus az analitikára történő előkészítésre vonatkozóan, miszerint egyesek kézzel szeparálják ki az alkotókat, míg mások együtt aprítják a teljes alkatrészeket az elemzési méretre. A fő oka az eltérésnek azonban az, hogy a NYÁK-nak több típusát is megkülönböztethetjük, pl. az alapján, hogy csak az egyik oldalán van vezetőréteg, vagy mindkettőn, vagy többrétegű lapról van-e szó. Az összetétel adatok nemcsak a típussal, de a gyártási évvel is változnak, ezen túlmenően pedig pl. az analitikai módszer megválasztása is fontos lehet az összetétel



meghatározásnál, hiszen ugyanarra az anyagra XRF-fel nagyobb réztartalmat mértek, mint ICP-vel (Jandrik, és mtsai. 2018). A fémtartalom nagyságrendnyi szemléltetése céljából a 2.3.1. táblázatban néhány e-hulladékos alkatrész főbb fémtartalma található.

2.3.1. táblázat: Nyáklap átlagos fémtartalma (Wang és Gaustad 2012), fóliamentesített folyadékkristályos kijelző (LCD) panel egyes fém összetevői (ICP alapján, [ (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014)], fehér fényű LED (WLED) por fémtartalma (ICP elemzés alapján, (Pourhossein és Mousavi 2019))

<b>Fémek</b>	<b>Nyáklapban (mg/kg)</b>	<b>LCD panelben (mg/kg)</b>	<b>LED-ben (mg/kg)</b>
<b>Al</b>	41300	12400	360
<b>Fe</b>	38103	2710	320000
<b>Cu</b>	186600	128	5400
<b>Ni</b>	12585	n.a.	2100
<b>Sn</b>	29220	152	10250
<b>Pb</b>	20441	n.a.	300
<b>In</b>	n.a.	128	124
<b>Ga</b>	35	n.a.	400
<b>Au</b>	359	n.a.	61
<b>Sr</b>	n.a.	4160	n.a.

Általánosságban elmondható, hogy amíg a színesfémek leggyakrabban vastagabb rétegekben (nagyobb méretben) fordulnak elő, addig a nemesfémeket vékonyabb rétegekben találjuk, a kritikus elemek (és részben a nemesfémek) pedig rendszerint ötvözetalkotók (vagy hintetten beépülnek az alapanyagba), de előfordulnak felületi rétegeként is (pl. indium-ón-oxid réteg az LCD panelekben). Ebből következően, amíg a színesfémek a fizikai szeparálás útján is jórészt reciklálhatók, addig a nemesfémek és a kritikus elemek már csak kémiai és/vagy biokémiai, valamint termikus úton nyerhetők vissza (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014) (Csőke, Faitli, és mtsai. 2013).

A mechanikai (fizikai) szeparálás szempontjából kritikus fontosságú az eltérő összetételű és fizikai jellemzőjű alkotók közötti kontinuitás megszüntetése, tehát a megfelelő mértékű fizikai feltárásuk. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási méretről legalább olyan szemcseméretre kell a hulladékot lépcsőzetesen leprítani, hogy a következő lépésben a komponensek eltérő fizikai tulajdonsága alapján történő szeparálás megvalósulhasson, és lépcsőzetesen elválaszthassuk a hasznosítható anyagokat: pl. fajtatiszta vas- és nemvas fémeket, műanyagokat és üveget külön termékekbe. A feldúsult és a legértékesebb vagy kritikus fémeket tartalmazó maradékfrakció kerül csak ezek után kémiai, biológiai vagy

termikus kezelésre azzal a céllal, hogy a kinyerés és a további tisztítási fázisok során előállított tiszta fém vagy fémvegyület értékesíthető és felhasználható legyen.

Már a CriticEl projekt keretében megjelent monográfiánkban (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014) is taglaltuk, hogy a mechanikai előkészítés kiemelkedő szerepe nem csupán abban rejlik, hogy a hasznos másodlagos nyersanyagokat relatíve olcsón és egyszerűen kinyerhessük. Rendkívüli a fontossága a további kémiai vagy biológiai eljárások tekintetében is. Ugyanis a kémiai és biológiai folyamatokban az anyagátbocsátás az elsődleges. Ismert, hogy az anyagátbocsátás intenzitása függ a kitett és a fázisok által érintkező felület nagyságától, a hajtóerőtől, valamint a tartózkodási időtől. A felület nagysága értelemszerűen a szemcseeloszlás függvénye.

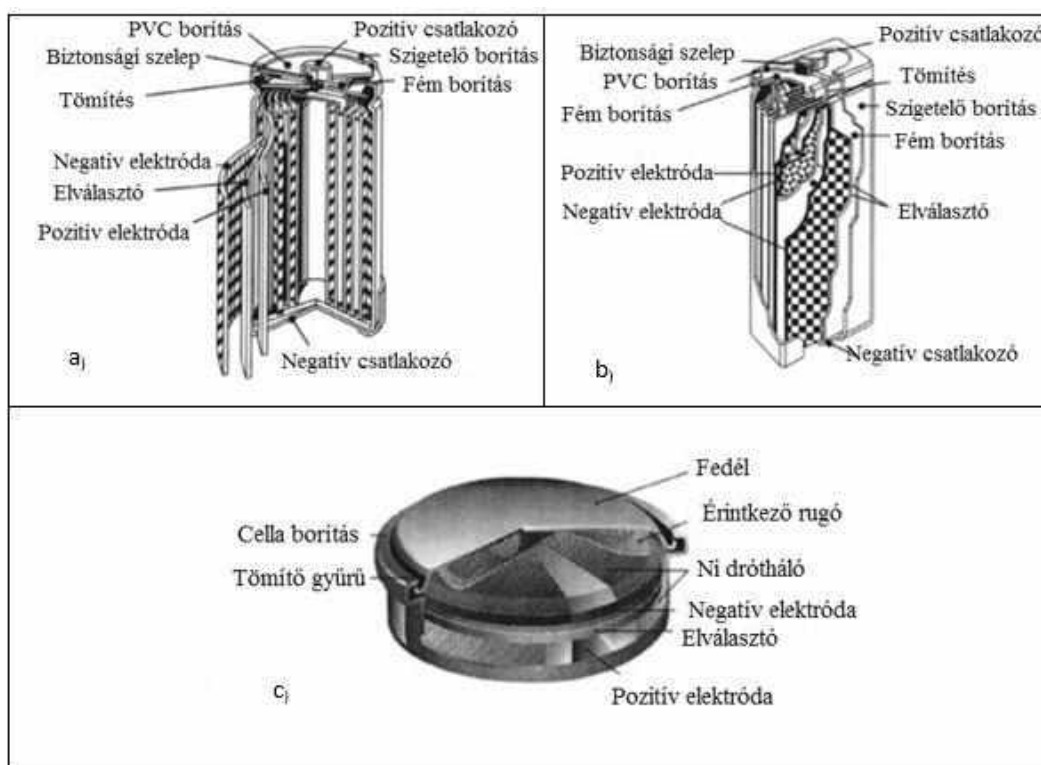
Az anyagátbocsátás alapjelensége ugyanakkor a diffúzió. Amennyiben a kémiai vagy biológiai eljárásban az aprított elektronikai hulladék fizikailag eltávolítható alkotója (műanyag, fémek, üveg, stb.) is részt vesz, a diffúzió nagyban hátráltatott lesz, noha a szemcseméret megfelelő is. Ezen alkotók előzetes leválasztása gazdasági szempontból is vonzó: lényegesen kisebb tömegáram mellett, kevesebb vegyszert, energiát és berendezéseket kell alkalmazni, ráadásul a mechanikailag kinyert alkotókat másodlagos nyersanyagként rögtön értékesíteni is lehet. Ugyanakkor, ezek részleges beoldódása a további oldatkezelést megnehezíti. Ezek az egyéb alkotók tehát az anyagátbocsátás szempontjából ballasztnak tekintendők (L. Bokányi 2014).

### 2.3.2. NiMH akkumulátor jellemzői és feldolgozása

A nikkelt metál-hidrid (NiMH) akkumulátorok a fémvegyület típusa alapján kétféleképpen lehetnek. Az AB<sub>5</sub>: a leggyakoribb típus, melyben „A” egy ritkaföldfém keveréket jelent: lantán, cérium, neodímium, prazeodímium, míg a „B” nikkelt, kobalt, mangán és/vagy alumínium. Néhány esetben nagyobb kapacitásra lehet szükség, ezt AB<sub>2</sub> típusnak nevezik, ahol az „A” titán és /vagy vanádium, míg „B” cirkónium vagy nikkelt, krómmal, kobalttal, vassal és/ vagy mangánnal módosítva. A fémes vegyület reverzibilisen fém-hidrid vegyületkeveréket képez.

Az AB<sub>5</sub> típusú NiMH elem főbb részei a katód, az anód, elektrolit, a szeparátor és az acél tok. A katód nikkeltből készül nikkelt-hidroxid borítással, az anód hidrogén tároló ötvözetet (keverék fémek főként a cérium, lantán, prazeodímium és neodímium) és nikkelt tartalmú szubsztituenseket tartalmaz. Tipikus ötvözet a MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>. Az elektrolit általában hígított (20-30%-os) kálium-hidroxid oldat. A két elektród közötti

szeperátor általában poliamid vagy polipropilén anyagú. A cellasapka nikkeltől, vagy nikkelt-ötvözetből készül, amely ellenáll a lúgos körülményeknek. Mindezek egy acél tokba téve találhatóak. Megjelenését tekintve a legelterjedtebb változatok a hengeres és a prizmás alakú elemek/akkumulátorok, illetve gomb alakúak, a felhasználástól függően. A prizmatikus cellában a katódot az anódtól elválasztó szeperátor és maguk az elektródák is feltekerve helyezkednek el az elem belsejében, míg a gomb, illetve hengeres kivitelnél a lemezek egymás mellett, illetve egymásra rétegezve kaptak helyet. Az egyes típusok felépítése az alábbi 2.3.3. ábrán látható:



2.3.3. ábra: A különböző megjelenésű NiMH akkumulátorok felépítése:  
a) henger, b) prizma, c) gomb (Müller és Friedrich 2006)

A NiMH akkumulátor tipikus összetételére vonatkozóan csak fenntartásokkal lehet a számadatokat elfogadni, hiszen az akkumulátorokra is igaz, hogy az a felépítéstől, gyártótól függően, és a gyártási időtől függően is változik. Átlagos értékeket tekintve a nikkeltartalom 30-40m/m%, a vas a hengeres és gomb cella esetében 20-40m/m%-ot tesz ki, míg a lantanoidákat (La, Ce, Nd, Pr) 6-10 m/m %-ban tartalmazzák az akkumulátorok (Müller és Friedrich 2006).

A hordozható elemek újrahasznosítási eljárása a gyakorlatban a viszonylag könnyen kinyerhető fémekre fókuszál. Az Umicore ultra magas hőmérsékletű kezelése (UHT) ipari méretekben alkalmas a NiMH és a Li-ion akkumulátorok feldolgozására. 2017-es adatok

szerint a kapacitás 7000 t/év, amely mobiltelefonokból származó, hibrid és elektromos járművek akkumulátorának kezelését foglalja magába, de csak a Co, Ni, Cu visszanyerése működik jól, a ritkaföldfémek és a Li a salakban maradnak (Tytgat 2017). A Li tartalmú salakot építőipari alkalmazásra ajánlják, abból a Li visszanyerésének gazdaságos megoldása, ahogyan a RFF-ek gazdaságos salakból történő kinyerése is megoldatlan.

Több kutatócsoport is foglalkozott a különböző típusú elemek hidrometallurgiai úton történő újrahasznosításának vizsgálatával. Tapasztalataik alapján általánosan levonható következtetés, hogy az együttesen gyűjtött elemek esetén a különböző elem típusokat szét kell szortírozni és külön kell kezelni. A technológia első lépése tehát célszerűen az elem típusok szortírozása, ezt követően az elem szétszerelése, a harmadik lépés a savas oldás, végezetül pedig a fém leválasztása (Mantuano, és mtsai. 2006).

Ipari méretekben a szétszerelés, kézzel történő szeparálás munkavédelmi szempontból nem kívánatos és nem is gazdaságos módszer. Tenorio és Espinosa a nikkelt kinyerésének céljából vizsgálta a NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésének folyamatát. A laboratóriumi kísérlet során először kétszeri kalapácsos őrlés volt szükséges az akkumulátorok feltáráshoz. Az ezt követő mágneses szeparálás feladata az akkumulátor és annak burkolatának szétválasztása. A burkolat leválasztását követően a hasznos részt vágómalomban (5mm-es rostával) aprították. A vágómalom által a fémes részek különváltak. Végezetül egy újabb mágneses szeparálással és szitálással (2 mm) választották le a Ni-alapú ötvözeteket (Tenorio és Espinosa 2002).

A megfelelő előkezelést követően a következő lépés a fémek oldatba vitele, majd azokat szelektíven, valamilyen oldatkezelési módszerrel (kicsapatás, folyadék-folyadék extrakció, ioncsere, adszorpció) kell kinyerni. A következő tanulmányok szerint a kioldásra leginkább a 2M kénsav alkalmas, 1/10 szilárd/oldószer arány mellett.

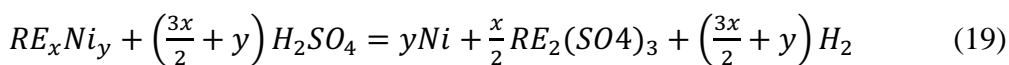
Az oldási folyamat az alábbi két egyenlettel írható le (Meshram, Pandey és Mankhand 2016), (Porvali, és mtsai. 2020):

A közönséges fémek vonatkozásában (katód anyag):

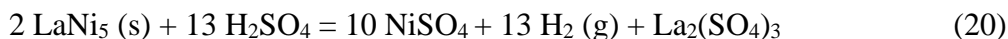


ahol M: Ni, Co, Mn, Zn lehet

Az anód anyagára nézve felírható az általános egyenlet:



a felszabaduló hidrogén gáz mennyiségét jobban szemlélteti a LaNi<sub>5</sub>-re mint az akkumulátorokban előforduló fázis példájára felírt alak:



Ebből is látszik, hogy a hőfejlődéssel járó reakcióban jelentős hidrogén gáz képződéssel kell számolni, amit a reaktor tervezésnél és folyamatszabályozásnál figyelembe kell venni. Porvali ipari akkumulátor minta aprítást követően nyert 1mm alatti porfrakcióval végzett kutatása szerint 6,2mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g szilárd anyag mennyiségig a pH 4 értéken maradt, mely azt mutatja, hogy sok savfogyasztó reakció játszódik le. A sav mennyiségének további növelésével a pH csökkenés megindul, míg el nem éri 14mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g értéknél a kívánt, 1pH alatti értéket (Porvali, és mtsai. 2020).

Az elérhető szakirodalom szerint az oldatkezelés során a ritkaföldfémek kicsapatását többnyire NaOH-val végezték, amellyel azok kettős só formájában képeznek oldhatatlan csapadékot, míg a nikkelt és egyéb fémek kinyerésére már az oldószeres extrakció bizonyult hatékonyabbnak, a nagyobb szelektivitás miatt. A következő, 2.3.2. táblázatban a NiMH akkumulátoron végzett kioldási kísérletek körülményeit és az oldatkezelésre pedig a ritkaföldfémek kinyerésére vonatkozó adatokat gyűjtöttem össze.

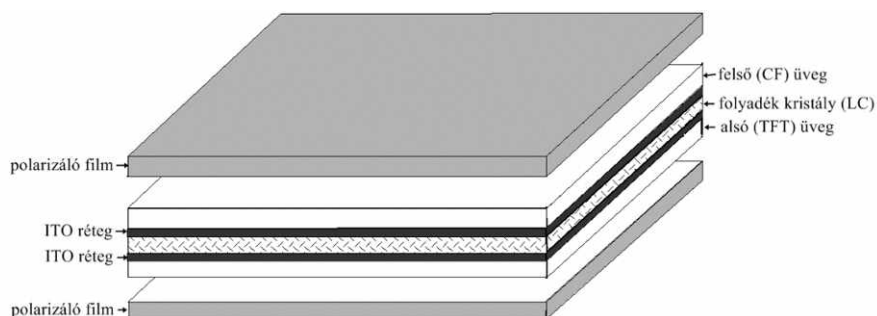
2.3.2. táblázat: NiMH akkumulátorokon végzett kémiai kioldási és oldatkezelési kísérletek eredménye, szakirodalmi összefoglalás

Első szerző, évszám	Előkészítés	Eljárás alapja	Rf kinyerése	Eredmény
(Pietrelli 2002)	hosszában kettévágás, elektródok aprítása	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2h; 20°C; S/L arány 1/10 mellett kioldás	NaOH kicsapatás állandó lassú keverés mellett <1,5pH	RFF több mint 80%-a kinyerhető
(Bertuol, és mtsai. 2006)	hosszában felvágás, elektródok homogenizálása	1/20 S/L arányban 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oldatban 90°C-on 4 órán át keverés mellett oldás	NaOH kicsapatás 1,2 pH értéken	RFF 98,8 %-a kinyerhető az oldatba ment Rf-nek
(Zhang, és mtsai. 2007)	örlés bolygómalomban, anód :30µm; PVC: 133 µm	mechano-kémiai reakció (1,15g PVC + 1,85g kevertfém, 24h örlés)	1g 1 mischmetal' 250ml vízben oldása 1 órán át: RFF-kloridok	La:>95% Pr: 99% Nd: 90% Ce: >80%
(Li, és mtsai. 2009)	vizes mosás, örlés	100g anyag 750ml 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 4 órán át; 95°C-on lúgzás majd szűrés forrón	szilárd maradék 5:1 s/l aránnyal vízben diszpergálva, majd az elméletihez képest 1,1szeres NaOH mennyiséggel oldhatatlan hidroxid képzése, szűrése, lepényből sósavas kioldás klorid formában	RFF 98,7%
(Rodriguez és Mansur 2010)	műanyag és fém tok leválasztása, elektród anyagok szárítása 60°C-on, 24 órát, vágómalom majd golyómalom	8 vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30°C, 1/10 g/ml, lúgzás 1 órán át	NaOH-os kicsapatással 2,5 pH -n →fehér csapadék az RFF-ek 50%át tartalmazta;	lúgzás RFF -re 87,3%
(Innocenzi és Veglió 2012)	ipari körülmények között shredderrel aprítás 500 mikronnál szitálás; vizes mosás	Kétlépcsőben:2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80°C hőmérséklet 3 órás lúgzás; 15%-os zagysűrűség; nagy hőmérsékleten szűrés; 2. lépcső: 1M, 1 órán át, 15%-os (m/V); 30°C	5M NaOH-al; 1,6 pH-n	Kihozatal: 99%-os La, Ce, Ni esetén; totális kicsapatása RFF-nek; a többi fém is, de nem szelektíven →oldószeres extrakció
(Fernandez, Afonso és Dutra 2013)	hosszába vágva, majd szeparálva kézzel	12mol/L HCl lúgzás zárt üveg reaktorban, 40 °C -on, 200rpm keverés mellett, 150g/l zagy, 100 perc	PC88A extrahálószerrel (20térf%, kerozinban, vizes/szerves arány 1 v/v), 25°C pH 1; vagy precipitáció ammónium oxaláttal pH 0,5 értéknél	RFF: >99,9%-os kihozatal RFF:98,5%

(Gasser és Aly 2013)	szeparálás, őrlés	2 M kénsavval 25°C, 2h, 1/10 s/l arány mellett	2,5pH nál kicsapatás NaOH adagolással; majd 2M HCl-el, RFF-kloridokat állítottak elő. A teljes RFF kinyerés így 98,5%-os volt.	RFF kinyerés 98,5% La és Nd szelektív kinyerése a csapadékos oldatból Mg-Fe-LDH-A adszorbenssel
(Meshram, Pandey és Mankhand 2016)	apritás vizes közegben, elektród anyag leválasztása, szárítása	2M kénsav, 75 oC, 2 h, 100g/L	3M NaOH-al, 1,8-as pH értéken kettős szulfát só formájában	Lúgzás RFF-re: 98,1% Nd, 98,4% Sm, 95,5 % Pr, 89,4% Ce, 69,5% La
(Porvali, és mtsai. 2020)	kétlépcsős aprítás, <1mm frakció deszt. vizes mosása	14mmol H2SO4/g szilárd	Na2SO4-el, 50 °C-on, 1h, pH:1,08	Lúgzás:> 99% La, Ce, Pr; > 95% Sm

### 2.3.3. LCD panelek jellemzői és feldolgozása

Az LCD kijelzős készülékekben alkalmazott panel egy ITO (indium-ón-oxid) réteggel bevont üveg szubsztrátot tartalmaz (2.7. ábra), mely ITO réteg összetételét tekintve 80-90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  és 10-20%  $\text{SnO}_2$  keverékből áll. Az LCD panelben így átlagosan 130mg/kg indium található, mely indium mennyisége függ a kijelző eredetétől, pl. laptopok kijelzőjében jellemzően magasabb indiumtartalom található (Jowkar, és mtsai. 2018). Tekintettel arra, hogy az indium a kezdetektől szerepel a kritikus elemek között, kutatásaim során foglalkoztam elhasznált TV készülékek, monitorok LCD kijelzőjének újrahasznosítási lehetőségeivel, ezen belül is az LCD panelekből az indium kémiai és biológiai kinyerésének vizsgálatával.



2.3.4. ábra: LCD panel elvi felépítése (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014)

Az LCD előállítása során az ITO vékony rétegben, katódporlasztással kerül felhordásra az alapüvegre, miközben az alapanyag jelentős része (70%-a) újra fel nem használható hulladékot képez. Kezdetben ennek, a gyártás során keletkezett ITO hulladéknak a hasznosítását kezdték vizsgálni, majd később a hulladékká vált LCD panel is fókuszpontba került. A hulladék feldolgozásának esetén alapvetően két út látszik. Az egyik esetben manuális szétszerelést követően az üveget nagyon finom szemcseméretűre őrlik,

vagy mechanikai előkészítést követően (szétszerelés, mosás, fólia eltávolítás) 1-5mm körüli méretre aprítják.

2.3.3. táblázat: In kinyerésére irányuló kutatások ITO anyagból vagy LCD hulladékból

Szerző	Hulladék	Kioldás	Oldatkezelés	Eredmény
(Han, és mtsai. 2002)	ITO hulladék	cc. HCl és HNO <sub>3</sub> keverék 8:1, 60 °C	NaOH-os kicsapatás két lépcsőben, (pH 1, pH 4,5), csapadék oldása HCl-ben	99,9% tisztaságú In
(Li, és mtsai. 2011)	ITO hulladék (<75 μm) alá örölve	1M kénsav, L:S=10, 90 °C, 2h	Sn kicsapatás H <sub>2</sub> S gázzal 10 min 50°C-on, majd szódával pH emelése 1,2-re és In cementálás cink felületen, olvasztás	99,9% tisztaságú indium, 97%-kihozattal
(Li, Gao és Liu 2009)	LCD panel termikus előkezelése utáni ITO üveg (5mm)	cc.HCl:cc.HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O=45:5:50 60°C, 30 min (S/L=2:1 g/ml)	nem vizsgálta	92% -os indium kioldás
(Lee, és mtsai. 20013)	mech. előkészített LCD panel (7,5 μm)	HCl:H <sub>2</sub> O =50:50; S/L=1:25 g/ml;	nem vizsgálta	86%-os indium kioldás
(Ruan, Guo és Qiao 2012)	TFT LCD panel (< 1mm)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> L/S=1:1 (10g-10ml) 160°C, 1h	oldószeres extrakció 30%D2EHPA + 70% kerozin 5 min; O/A=1:5; majd 4M HCl-es sztrippelés	Kioldás In:91,5% Extrahálás:97%
(Assefi, és mtsai. 2018)	LCD panel (<10μm)	HCl_HNO <sub>3</sub> =3:0,5M; L/S=5 (ml/g); 70°C, + ultrahang	Ioncserélő gyantán (Lewatit TP208), pH2, 25°C, 30 perc	In kioldás:99,5%, összesen99%
(Illés, Nagy és Kékesi 2020)	LCD panel (>5mm)	2M HCL; Cl; L/S=5 (cm <sup>3</sup> /g); 60°C, 350 l/perc; 15 perc	modell indium-klorid oldaton alumíniumon végzett cementálással, 1M NaOH oldattal kicsapatás	In kioldás 100%

A 2.3.3. táblázatban összegyűjtött kísérleti adatok szerint a kémiai kioldás ásványi savakkal, 60-160°C közötti hőmérsékleten megvalósítható, az oldatból az indium például NaOH-os kicsapatással, cementálással (Illés, Nagy és Kékesi 2020) nyerhető ki. A fő problémát ezen eljárások esetén az okozza, hogy azok az indiumra nézve nem szelektívek, tehát több lépcsőben lehet csak azt nagy tisztaságban kinyerni.

Általánosságban elmondható, hogy a biológiai eljárásoknak számos előnye van a kémiaival szemben, úgymint a kisebb fajlagos költségigény, kevesebb vegszerszükséglet, és a mikroorganizmusok megújuló mivolta, tekintettel arra, hogy az alkalmas baktériumokat tetszőleges mennyiségben tudjuk tenyészteni, nem kell az előállításukhoz annyi elsődleges

energiaforrást felhasználni, mint az ásványi savak esetén. Ez a koncepció beleillik mind a zöld kémia, mind a körforgásos gazdaság koncepciójába.

A baktériumok, különösen az *Acidithiobacillus ferrooxidans* és *thiooxidans*-ok alkalmazását elektronikai hulladékokból történő fém kinyerésére számos kutatócsoport vizsgálja. Egyelőre a legtöbbjük törekvése a nyáklapok réz tartalmának kioldására irányul. Megfelelő körülmények mellett a réz oldatba vihető, és a biológiai kioldásra jellemző, az oldás hatékonyságát rontó, valamint költségnövelő vastartalmú csapadék keletkezése is csökkenthető (Wang, és mtsai. 2018).

Az LCD indiumtartalmának biológussal történő kinyerésére vonatkozóan a szakirodalmi találatok közül az egyik legkorábbi (Willner és mtsai. 2018) által publikált eredménye. A kutatás során elhasznált mobiltelefonok kijelzőjének indiumtartalmát kísérelték meg kioldani, adaptált *A. ferrooxidans* és *A. thiooxidans* baktériumkonzorciummal. A kézzel szeparált paneleket kétlépcsőben aprították, a második lépcsőben csak az 1mm feletti frakció került további aprításra, ennek töretéből a 0,5mm-nél kisebb szemcseméretű üveget és az első aprítást követően leválasztott 1mm alatti frakciót használták a kísérletekhez. A 0,5mm feletti frakciót a műanyag fóliaként azonosították. A kiindulási minta indiumtartalma 0,1%, míg óntartalma 0,025% volt. Az 2,5 % (m/V) szilárd koncentráció mellett végzett kísérletük eredményeképpen 35 napos tartózkodási időt követően 55,6%-os indiumtartalmat értek el a baktériummal oltott 9K oldószerrel, míg a steril (baktériummentes) oldatban 3,4%-os kihozatalt jelentettek.

2.3.4. táblázat: A legfrissebb kutatási eredmények LCD panelek bioszolubilizációjára

Szerző	Mikroorganizmus	T (°C)	pH	Szilárd anyag koncentráció (g:ml)	Fém kioldás (%)
(Willner, és mtsai. 2018)	4 hétig adaptált <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> és <i>A. thiooxidans</i>	30	1,9	2,5:100	In:55,6
(Jowkar, és mtsai. 2018)	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (hosszasan adaptált)	30	2,6	1,6:100	In:100
(Xie, és mtsai. 2019 )	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	30	2,0	1,5:100	In:100



(Jowkar, és mtsai. 2018), 2018-as tanulmánya szerint porított LCD panelhez adaptált baktériummal 100%-os indium kioldást ért el, *Acidithiobacillus thiooxidans* alkalmazásával. Kísérletük sikerének kulcsa az *Acidithiobacillus thiooxidans* baktérium adaptálása volt a hulladékhoz. Az adaptálás megkezdése előtt a tápoldathoz 10% mennyiségben keverték be az inokulumot, amelyet akkor  $10^7$  sejt/ml sejtszám jellemzett. A pH értéket 2-es-re szabályozták kénsav segítségével. Az előkészített LCD port kezdetben 1%-ban adták a bio-oldathoz. 15 nap elteltével a sejtszám  $5 \cdot 10^7$  sejt/ml értékre nőtt, tehát a baktériumok képesek voltak szaporodni az alapvetően toxikus hulladék jelenlétében. Ezt követően lépésenként 0,5%-kal növelték a szilárdanyag mennyiségét, 4%-os maximális értékig. Ekkor azt tapasztalták, hogy előlött a baktériumra nézve már inhibitorként működik az LCD por. Minél nagyobb mennyiségben adagolták a baktérium oldatba az LCD port, annál hosszabb időre volt szükség az adaptálódáshoz. Ez a 4%-os s/l koncentráció esetében 50 napot jelentett. Ezt követően az adaptált baktérium kultúrával végzett bioszolubilizálási kísérlet során a legjobb eredményt, 100% indium kioldást és mellette csupán 10% stroncium kihozatalt, 2,6 pH értéken, 1,6 % (m/V) koncentrációval, 8,6 g/l kezdeti kén koncentráció alkalmazásával érték el.

Vastartalmú, elemi kén tartalmú és kevert tápanyagon kultivált *Thiobacillus* vegyes kultúrával végzett indium kioldási vizsgálatok eredménye szerint a vason szaporodó baktériumok önmagukban nem alkalmasak az indium kioldására a porított hulladék LCD panelekből. A kioldás a kevert tápanyaggal már sikeresebb, de a legjobb eredményeket az elemi ként feldolgozni képes, tehát jellemzően *A. thiooxidans* baktériumokat tartalmazó kísérletek hozták, ahol totális indium kioldás valósult meg már 6 nap után (Xie, és mtsai. 2019).

#### **2.4. A szakirodalom kutatás eredményeinek összegzése**

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. Megállapítható volt, 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 tűnik megalapozottnak. 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.

### **3. KUTATÁSI CÉLKITŰZÉS**

Doktori kutatásom célja olyan innovatív eljárások és módszerek kidolgozása, melyek segítségével különböző típusú másodnyersanyagokból várhatóan magas kihozatali 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 kihozatali 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 eljárás technikai 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.

## 4. ALKALMAZOTT ESZKÖZÖK, OLDÓSZEREK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

### 4.1. Alkalmazott eszközök

A laboratóriumi kioldási kísérleteket kétféle reaktorban valósítottam meg. Az EAF porból cink kioldására végzett lúgzási kísérletekhez az Eljárás technikai Tanszéken a REDILP CRAFT európai K+F projekt keretében fűthető keverőmalom épült annak érdekében, hogy a keverőmalomra jellemző nagy őrlési energiát felhasználva az oldás hatékonyságát növelni lehessen. Az őrlőtér pozíciója egy elektromechanikus billentő szerkezet segítségével állítható be, ugyanis az őrlés ideje alatt fordított helyzetben van az őrlőtér, így a gravitációs erőt kihasználva a tengelytömítés kisebb igénybevételnek van kitéve. Az őrlőteret köpeny veszi körül, csak úgy, mint a hagyományos reaktoroknál, a keringtetett víz hőmérséklete digitális hőfokszabályozóval felszerelt termosztáló egységgel szabályozható. A fordulatszám szabályozása frekvenciaváltóval megoldott. Az őrlőközeg (1-2mm korund golyók) mozgását 5db nem-koncentrikusan perforált keverőtárcsa biztosítja.



4.1.1. ábra: A fűthető keverőmalom (balra), őrlőtér az acél keverőtárcsákkal (jobbra) saját fotók

Az őrlőtér paraméterei:

- Átmérő: 200 mm
- Magasság: 160 mm
- Térfogat: 5 dm<sup>3</sup>
- Töltési fok: 36 %
- Hasznos térfogat: 4,2 dm<sup>3</sup>

Az elektronikai hulladékok kémiai és biológiai kioldási kísérletei során WiseCube WIS-20 típusú, 60°C-ig fűthető inkubátor rázógépet alkalmaztam. Az eszköz orbitális pályán mozgatja a körmökkel rögzített lombikokat, a keverés intenzitása precízen szabályozható.



4.1.2. ábra: A kioldási vizsgálatok során használt WiseCube rázógép (saját fotók)

A baktériumos kioldási kísérletek esetén az eszközök és tápoldat sterilizálását WiseClave típusú autoklávban végeztem. Az autokláv zárt kamrájában túlnyomásos gőzzel történik a sterilizálás viszonylag alacsony sterilizálási hőmérsékleten. Én azt a protokollt alkalmaztam, amelyben 121°C-on, 20 percig tartjuk a sterilizálandó eszközöket. Folyadékok sterilizálásánál a nyomást a berendezés lassan engedi el, így elkerülhető a folyadék kifutása.

#### 4.2. Alkalmazott oldószerek

A lúgos őrlés során 25 %-os ammónium-hidroxid (NH<sub>4</sub>OH), illetve ammónium-karbonát ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) megfelelő arányú keveréke szolgáltatva az oldószert. A savas kémiai kioldási kísérletek során tömény, analitikai reagens minőségű kénsavat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) és sósavat (HCl) alkalmaztam desztillált-, illetve a későbbiekben ioncserélt vízzel a kívánt töménységre hígítva.

## 4.2.1. Baktériumtörzsek eredete, kultiválása

A bioszolubilizálási kísérletekhez *Acidithiobacillus ferrooxidans* és *Acidithiobacillus ferridurans* baktériumot alkalmaztam. Még 2004-ben, a Szlovák Tudományos Akadémia Geotechnológiai Kutatóintézetétől az akkori nevén Eljárás technika Tanszék kétféle, ferrooxidansként azonosított baktériumot kapott. Akkori tudásunk szerint a két baktériumkultúra csak eredetében tért el egymástól, mivel két különböző szlovák bánya mellől izolálták, ennek megfelelően Pech és Karitas néven megkülönböztetve kerültek nálunk nyilvántartásba. Ezek, azt követően 3 havi rendszerességgel, Silverman és Lundgren féle (Silverman és Lundgren 1959) 9 komponensű tápoldattal voltak átoltva 1:9 arányban. 2018-ban volt lehetőségünk Prof. Dr. Jana Kadukova-Sedláková jóvoltából a Pavol Josef Safarik Egyetem Mikrobiológiai tanszékén elkészíttetni azt a genetikai vizsgálatot, amely megállapította, hogy a Karitas és Pech néven megkülönböztetett baktérium közül a Karitas valójában *A. ferridurans* ATCC 33020 (GenBank NR\_117036), míg a Pech-t *Acidithiobacillus ferrooxidans*ként azonosították ATCC 23270 (GenBank NR\_074193). Ez utóbbi kultúra valószínűleg egy olyan keverék, amelyben a ferrooxidans 90%-ot képvisel.

4.2.1. táblázat: Kultiváláshoz alkalmazott 9 komponensű tápoldat (Silverman és Lundgren 1959)

<b>A oldat</b>	<b>B oldat</b>
3g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44,24g FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O
0,1g KCl	10ml 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,5g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	300 ml ioncserélt, filtersterilizált víz
0,5g MgSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O	
0,0144g Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	
700 ml ioncserélt, filtersterilizált víz	

A kultiváláshoz alkalmazott tápoldat összetételét 1 liter ösztérfogatra vonatkozóan a 4.2.1.táblázat mutatja. A 'B' jelű vas(II) szulfátos oldat nem autoklávozható, mert akkor a Fe<sup>2+</sup> ion oxidálódna, így ezt az oldatot még azelőtt filtersterilizáltam, mielőtt összeöntöttem volna az autoklávban sterilizett és lehűtött 'A' jelű oldattal. A tápoldatban szereplő kénsav arra szolgál, hogy megakadályozza/mérsékelje a vas kicsapódást. Az oldatban vas (II), vas (III) csapadék képződik, ami miatt zöld és opálos, recept szerinti összetevőkkel 3-3,6 pH értéket vesz fel. A pH értéket további kénsav adagolással 2,3-2,5 közé állítottam be, az

átoltásánál 10% inokulumot (régi kultúrát) használtam. A bekevert tápoldatot legfeljebb 2 hétig hűtve tároltam felhasználás előtt. Külön levegőztetést nem alkalmaztam. A statikus körülmények között kultivált kultúrában is  $7 \cdot 10^7$  sejt/ml várható (Silverman és Lundgren 1959).

### 4.3. Analitikai vizsgálatok

Doktori értekezésem készítése során nagyszámú, külsős laboratóriumok által végzett analitikai eredményre kellett támaszkodnom. Általánosságban elmondható, hogy anyag típusonként más analitikai vizsgálati szolgáltatást volt lehetőségem igénybe venni és még ugyanazon anyag esetén is előfordult, hogy egyes méréseket Budapesten, míg másokat Miskolcon végeztek el. Itt is szeretném megköszönni azoknak a projekteknek a támogatást, amelyekből a mérések finanszírozása történt. Ezek rövid azonosítói: REDILP, CriticEl, Ring2017, TKP. A projektek teljes megnevezése a 9. sz. mellékletben olvasható.

#### 4.3.1. Szilárd minták vizsgálata

Lézeres szemcseméret eloszlás meghatározást porok esetén végzünk, lézersugár elhajlason alapuló módszerrel. A műszer mérőcellájában keringtetett közegbe bevitt szemcsén a fényugár elhajlási szöge a szemcse méretével fordítottan arányos, az erőssége pedig a gyakoriságra utal. A NyKE intézetben korábban Fritsch Particle Sizer 'analysette 22', most pedig Horiba LA-950 V2 típusú berendezés áll rendelkezésre, melynek mérési tartománya 10nm és 3mm közé esik. A szemcseméret eloszlásból és a relatív szemcsegyakoriság görbe alapján megadhatók a nevezetes szemcseméretetek (medián, módusz,  $x_{80}$ ).

A röntgenpordiffrakciós (XRD) vizsgálat alapja, hogy egy röntgensugarat, azaz egy elektromágneses sugárzást szórunk kristályos anyagon és a szórt sugárzás detektálásával nyerünk információt a kristályszerkezetről. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. A gyakorlatban fázis összetétel meghatározására alkalmazzuk, a kristály szerkezetű anyagok és mennyiségük beazonosítható, illetve az amorf anyagok részaránya is meghatározható.

Fajlagos felület alatt az egységnyi tömegű szemcsés anyag felületét értjük, melynek mértékegysége  $m^2/kg$ . Alapvető ismeret, hogy minél kisebb egy anyag szemcsemérete, annál

nagyobb a fajlagos felülete, ezáltal pedig a reakciókészség is fordítottan arányos a szemcsemérettel. A külső szemcsefelület mellett különös szerepe van a belső felületnek, amely porózus anyagoknál értelmezhető. Míg a külső fajlagos felületet a tömörített szemcsék Blaine -féle légáteresztőképességének vizsgálatával is meghatározhatjuk, a belső felület csak adszorpciós módszerrel mérhető. Porok fajlagos felületét valamely, a szemcsével kémiai reakcióba nem lépő gáznak (például nitrogén) a por felületén létrejött fizikai adszorpciója és a felületen monomolekuláris réteget képező gáz-adszorbeátum mennyiségének mérése alapján határozzuk meg (Faitli, és mtsai. 2017). Brunauer, Emmett és Teller vezette le azt az izoterma egyenletet, amelyet a leggyakrabban alkalmaznak számításához, így a kapott eredményt ez esetben BET fajlagos felületnek nevezzük.

Pásztázó elektron mikroszkópia (SEM) alkalmazásával képalkotásra és elemzésre is lehetőség van. A kinyerhető analitikai információ az elemösszetétel vizsgálatára korlátozódik, mivel a kötési állapot felderítése ezen a módon nem lehetséges. A katódból kilépő elektronnyalábot elektromágneses elven működő lencse fókuszálja, majd a hatására a mintából kilépő szekunder elektronok, vagy speciális esetben a visszaszórt elektronok és röntgenfotonok detektálásával nyerjük ki a képalkotáshoz szükséges információt. A röntgendetektorral is felszerelt elektronmikroszkóppal a röntgen fotonokat detektálják, melyek energiája jellemző arra az atomra, melyből kiléptek, a kapott spektrum tehát tükrözi a minta összetételét, megfelelő kalibráció esetén kvantitatív elemzést is kapunk. A dolgozatomban bemutatott SEM eredményeket többnyire az intézeti Phenom ProX SEM készülékkel mértem.

#### 4.3.2. Folyadék minták vizsgálata

Az AAS, vagyis az atomabszorpciós spektrofotométer az oldatok elemösszetételének meghatározására szolgál. A minta elemeit alapállapotú szabad atomokká alakítják, az így kialakult atomgőzön a vizsgálni kívánt elemre jellemző hullámhosszúságú fényt bocsájtanak keresztül és mérik a fényintenzitás csökkenését (Heltai és Kristóf 2011). A módszerrel kb. 70 elem mérhető, és minden elemhez külön katódlámpa szükséges. 2-6 elem meghatározására alkalmas többelemes lámpák elérhetőek, de nem lehet korlátlanul variálni az egyszerre vizsgálandó elemeket.

Az ICP-OES, vagyis az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrofotometria egy kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a vizsgált elem mintabeli összes koncentrációjának meghatározására alkalmas. Induktív csatolású plazma segítségével

gerjesztett atomok a rájuk jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást bocsájtanak ki. Az emittált spektrumból meghatározható az összetétel, az intenzitás értékekből pedig sztenderddel történt kalibráció felhasználásával a koncentráció megadható. A módszer előnye, hogy több elemre egyidejűleg végrehajtható a vizsgálat.

A pH és a redox potenciál (ORP) mérése szintén fontos vizsgálati módszerek, melyek nyomon követésével következtetni tudunk a szilárd/folyadék rendszerben lejátszódó reakciókra. Kutatómunkám során ezen vizsgálatokat a bioszolubilizálás során alkalmaztam, legfőképpen azzal a céllal, hogy lássam, a kultiválás sikeres volt-e, amikor még nem állt rendelkezésemre olyan mikroszkóp, mely ennek megítélésére alkalmas lett volna. A pH és ORP mérésére Hach gyártmányú kétcsatornás multimétert használtam, külön Intellical elektródakészlettel a steril és a baktériumot tartalmazó folyadékok esetére.

#### 4.4. Fémkihozatal számítási módszerek

A kísérletek értékeléséhez meg kell választani a rendelkezésre álló vizsgálati módszerek és az anyag sajátosságai függvényében a fémkihozatal számítási módszert. Különösen nagy gondot jelent ugyanis a teljes anyagmérleg felállítása kompozit összetételű mintaanyag esetén. A mintaelőkészítés gondos kivitelezése mellett sem elvárható, hogy az analitikai vizsgálatához előkészített, a kívánalmaknak megfelelő finomságúra őrölt minta és a kísérletekhez vett, nagyságrenddel nagyobb szemcsemérettel rendelkező kompozit minta összetétele megegyezzen. Különösen igaz ez például elektronikai hulladékokra, ahol eleve kizárt a minta fémmozárban, kézi erővel történő előkészítésének lehetősége a fémes alkotók sajátosságai miatt. Így egyrészt nem lehet teljességgel kizárni a malomból eredő fémszennyezést, másrészt attól függően, hogy például bekerült vagy sem egy mikrométerű fémhuzal az elemzési mintába, számottevő eltérések adódhatnak. Az alábbiakban sorra veszem a lehetséges számítási módszereket.

1. *Elérhető maximális oldatkoncentráció alapján történő számítás:* A feladásban lévő célfém ismert mennyiségű tömegéből, valamint a felhasznált oldószer térfogatából meghatározható az elméletileg lehetséges célfém koncentráció a folyadékban (21):

$$\frac{\text{Szilárd anyagban lévő fém mennyisége}}{\text{Oldószer térfogata}} \Rightarrow \text{Elméleti fém koncentráció [g/l]} \quad (21)$$

$$R_{Me(l)} [\%] = \frac{\text{Oldatban mért fém koncentráció [g/l]}}{\text{Elméleti fém koncentráció [g/l]}} * 100 \quad (22)$$



A fém kihozatalt ( $R_{Me}$ ) az oldatban mért fém koncentráció és az elméleti fém koncentráció hányadosaként adjuk meg (22). Az ily módon végzett számítások csupán a folyadék fázist veszik figyelembe.

2. *A szilárd maradék alapján történő számítás:* A szilárd maradék fémtartalmából és tömegéből kapott fém mennyiséget viszonyítjuk a feladásban lévő fém mennyiségéhez (23).

A folyadék fázis fém kihozatala a (24) szerint számítható.

$$R_{Me(szm)}[\%] = \frac{m_{(szm)}[g] * Mecc_{(szm)}[\%]}{m_{(f)}[g] * Mecc_{(f)}[\%]} \quad (23)$$

$$R_{Me(l)}[\%] = 100 - R_{Me(szm)}[\%] \quad (24)$$

$R_{Me(szm)}$ : fém kihozatal a szilárd maradékban;  $R_{Me(l)}$ : fém kihozatal a folyadékban;  $m_{(szm)}$ : szilárd maradék tömege;  $Mecc_{(szm)}$ : fém koncentráció a szilárd maradékban;  $m_{(f)}$ : a feladás tömege;  $Mecc_{(f)}$ : fém koncentráció a feladásban

3. *A fém koncentrációját a feladásban és a folyadék fázis térfogatát felhasználó számítás:*

$$R_{Me(l)}[\%] = \frac{V_{(l)}[cm^3] * Mecc_{(l)}[g/l]}{m_{(f)}[g] * Mecc_{(f)}[\%]} \quad (25)$$

$V_{(l)}$ : folyadékfázis térfogata;  $Mecc_{(l)}$ : fém koncentráció a folyadékfázisban;  $m_{(f)}$ : a feladás tömege;  $Mecc_{(f)}$ : fém koncentráció a feladásban

4. *A teljes anyagmérlegen alapuló módszer:* a módszer lényege, hogy a kémiai elemzés alapján kapott koncentráció értékek, valamint a bemért tömegek és térfogatok alapján meghatározzuk a feladás tényleges fémtartalmát (26), és a kihozatal számításakor az így kapott értékkel számolunk (27).

$$Mecc_{(ftényl)}[\%] = \frac{Mecc_{(szm)}[\%] * m_{(szm)}[g] + Mecc_{(l)}[g/l] * V_{(l)}[l]}{m_{(f)}[g]} \quad (26)$$

$$R_{Zn(l)}[\%] = \frac{V_{(l)}[cm^3] * Zncc_{(l)}[g/l]}{m_{(f)}[g] * Zncc_{(ftényl)}[\%]} \quad (27)$$

$Mecc_{(szm)}$ : fém koncentráció a szilárd maradékban;  $m_{(szm)}$ : szilárd maradék tömege;

$Mecc_{(l)}$ : fém koncentráció a folyadékfázisban;  $V_{(l)}$ : folyadékfázis térfogata;  $m_{(f)}$ : a feladás tömege;  $Mecc_{(ftényl)}$ : a feladás tényleges fém koncentrációja

Ez utóbbi módszer a feladás fém - tartalmának ingadozása miatt a legkorrektebb.

#### 4.5. Baktériumok szaporodásának vizsgálata

A bioszolubilizálás során optimális körülményeket kell biztosítani a mikroorganizmusok, esetemben a baktériumok szaporodásához a bio-oldószer előállításánál. Ennek az első lépésnek az eredménye meghatározza az oldási folyamat sikerességét. Vizsgálataim kezdetekor még nem állt rendelkezésemre olyan eszközpark, amivel direkt módon tudtam jellemezni a sejtszámot, így a baktériumokkal ideális körülmények mellett végzett korábbi, határhígítási módszerrel meghatározott kultiválási idő ismeretében, a pH változásából, a tápoldat színváltozásából következtettem arra, hogy a biológiai kísérlet indítható-e.

A baktériumok szaporodásának vizsgálatára, a sejtszám meghatározására az említett véges hígítási módszert, a Bürker kamrás számlálást és a Hamilton sejtsűrűség monitoring rendszert volt lehetőségem használni, azonban ezek eredménye egyelőre nem mutat egyezést. A következőkben igyekszem ennek az okát feltárni.

A leggyakrabban alkalmazott, baktériumszám meghatározására alkalmas módszer az optikai sűrűség (OD) mérése 600 nm hullámhosszon. A módszer az abszorbancia mérésén alapul, azonban valójában nem a fizikai abszorbanciáját mérjük a molekulák által elnyert fényenergiának, hanem a baktériumok, mint „részecskék” jelenléte miatt fellépő fényszórást. Éppen ezért a Lambert-Beer törvény, amely kapcsolatot ír le a mért abszorbancia és a molekulák koncentrációja között, itt elméletileg nem alkalmazható. A gyakorlatban azonban nagyon alacsony sejtsűrűség esetén fennáll az összefüggés. Nagy sejtsűrűség esetén mért értékek nem lineáris korrelációt mutatnak a sejtszámmal, hanem parabolikus görbét kapunk. Ebben az esetben kalibrálni szükséges, ehhez azonban ismert mikroorganizmus koncentrációjú mintára van szükség (Krumm 2019). Tehát nem kerülhető el a mikroszkópos sejtszámlálás ez esetben sem. Az *Acidithiobacillus* esetén azonban az elkerülhetetlenül keletkező, nagyon finom jározatos csapadék is befolyásolja a mérést, mert az szűrővel nem választható le teljes mértékben, illetve ez esetben felmerül, hogy a kiszűrt csapadékon mennyi baktériumot távolítunk el.

A nefelometriás mérési elven működő sejtszám meghatározásnál hasonló problémákba ütközünk, mivel ez a módszer direkt módon méri a fényszórást, amihez a csapadék szemcsék is hozzájárulnak.

#### 4.5.1. Határhígítási vizsgálat

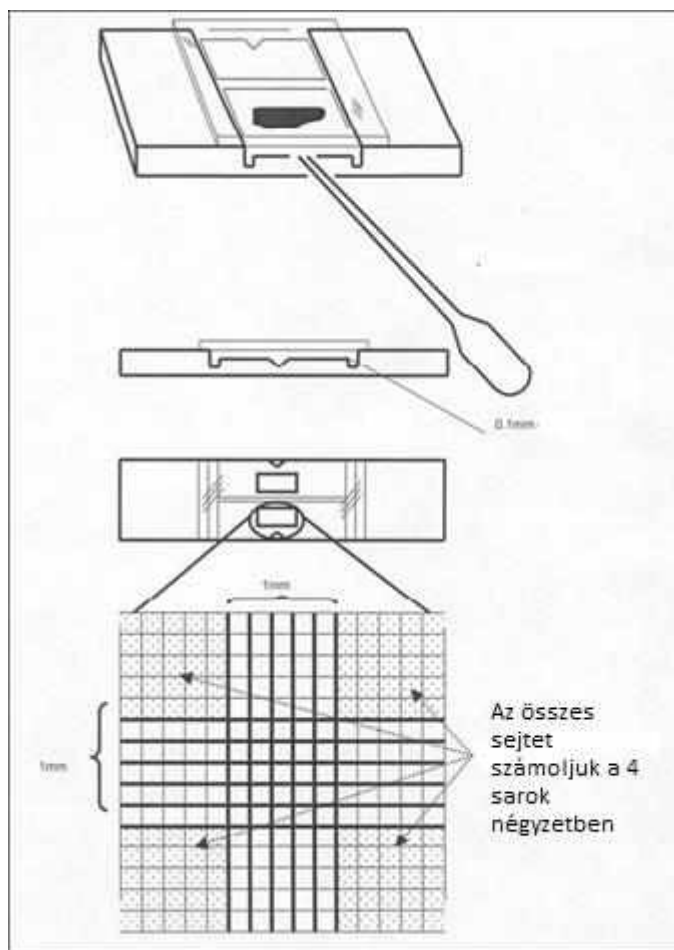
A legvalószínűbb élősejtszám (Most Probable Number-MPN) meghatározása olyan mikroorganizmusok esetén lehetséges, amelyek láthatóak, illetve szaporodásuk az oldat vagy egy indikátor színváltozásával jár.

A módszer lényege, hogy vízzel készített alaphígítással ( $10^{-1}$ ) homogenizált mintából decimális hígítási sort készítünk, tehát a mintából mindig  $1\text{ cm}^3$ -t  $9\text{ cm}^3$  hígítófolyadékhoz mérünk. A hígítófolyadék a  $10^{-2}$  hígítástól kezdve 9K tápoldat. A hígítási fokokat úgy kell meghatározni, hogy feltételezhetően az utolsó hígításban már ne legyen sejt, hagyományosan ez 10 kémcsövet jelent. A módszernek nagy lehet a pontatlansága, melyet elsősorban a pipettázás pontossága, illetve a fertőződés okozhat.

Az inkubálási időt követően, a hígítási sorban a legutolsó, elszíneződést mutató (tehát sejtet tartalmazó) kémcsőhöz tartozó hígítás adja meg közelítőleg a sejtek számát, azonban az akár egy nagyságrendet is tévedhet. Ez a módszer időigénye miatt folyamatszabályozásra nem alkalmas, nagyszámú laboratóriumi eszköz- és munkaigényes. A vizsgálat általánosságban az adott tápközegben szaporodó baktériumok kimutatására, illetve esetemben a baktérium kultúra szaporodási görbéjének felvételére és a sejtszám nagyságrendbeli becslésére volt megfelelő, a bioszolubilizálási kísérletek tervezéséhez.

#### 4.5.2. Sejtszámlálás optikai mikroszkóp alatt

A vizsgálatot Euromex iScope trinokuláris fáziskontraszt mikroszkóp segítségével végeztem az Intézetünk Bioeljárás technikai Laboratóriumában. A sejtszámlálást Bürker kamrában végeztem, a kamra lézerrel maratott rácsozott felülete és a ráhelyezett a vékonylemez fedőréteg közötti részbe cseppentjük a mintát, mely beszívárog a két lemez közé és ott elterül. A kamra mélysége ismert ( $0,1\text{ mm}$ ), és a rácscok területe is ismert, így számolható a térfogat, amiben a sejtszámlálást végezzük. A leszámolt sejtek darabszámából következtetünk vissza a sejtkoncentrációra az eredeti táplevesben. A 4. 1. ábra szerint a 4 saroknégyzetben számoljuk meg a sejteket  $40\times$ -es nagyításban. Minden nagy négyzet  $16\text{ db}$ , egyenként  $0,0025\text{ mm}^2$ -es kiségyzetből áll, melyeknél mindig a felső és baloldali éleken lévő sejteket számoljuk csak hozzá a négyzet belsejében leszámoltakhoz. Egy nagy négyzet térfogata  $4 \cdot 10^{-3}\text{ mm}^3$ , így a sejtszámot - amennyiben a mintát nem hígítottuk - a négy saroknégyzetből számolt átlagos sejtszám és  $4 \cdot 10^6$  szorzatával kapjuk meg sejt/ml mértékegységben. Hígítás esetén a hígítási faktoral is szorzunk.



4.5.1. ábra: Bürker kamrás sejtszámlálás ( <https://enfo.hu/node/2570>)

#### 4.5.3. Sejtsűrűség mérésen alapuló meghatározás

Az előbb ismertetett sejtszám meghatározására szolgáló módszerek vagy nem adnak azonnali eredményt, vagy pedig megbízhatóságuk erősen függ a külső tényezőktől (pl. mikroszkópos sejtszámlálás esetén hígítás hibája, csapadék szűrése során sejtek akaratlan eltávolítása). A Hamilton on-line sejtsűrűség figyelő rendszer jó alternatívát jelenthet a szaporodási folyamat nyomonkövetésére, bár nem az általam alkalmazott mikroorganizmusok esetére fejlesztették.

A rendszer négy mérőrúddal rendelkezik, a pH és az oldott oxigén mérők mellett a két fő szenzor az úgynevezett Incyte és a Dencyte szenzorok. Az Incyte szenzor permittivitás mérési elven működik, az élő sejtszámra lehet következtetni a mért értékekből, illetve a vezetőképesség értékek is leolvashatók. A mérés elve, hogy változó elektromos mezőben az életképes sejtek kisméretű kondenzátorként viselkednek, a halott sejtek és sejtörmelék azonban nem, ahogyan a bevezetett levegőbuborékok sem képesek polarizálódni. A

kisméretű kondenzátoroknak a töltését az Incyte érzékelő méri, az érték pedig permittivitásként, pF/cm egységben jelenik meg (Hamilton 2020). A permittivitás mérés a sejt típusra jellemző frekvencián történik, ez emlős sejtek és baktériumok esetén 1MHz, élesztő esetén 2MHz a gyári beállítás szerint, azonban meghatározható az adott sejt típusra jellemző optimális polarizálási frekvencia, a készülék által biztosított 0,3...20 MHz-es tartományon belül. (Kiss és Németh 2016) tanulmánya szerint annak ellenére, hogy a szenzort emlőssejtek megfigyelésére fejlesztették ki, többféle mikroorganizmus esetén is alkalmas a nyomon követésre. Bemutattak egy teszt módszert, amelynek célja az, hogy hosszas fermentációs folyamatok nélkül is megállapítható legyen, hogy a szenzor képes-e az adott mikroorganizmust vizsgálni. A teszteket kétféle baktériumon, kétféle élesztőn, egy gombán és mikroalgán is elvégezték, a steril tápoldattal blankolt szenzort tartalmazó reaktorba előre felszaporított kultúrát adagoltak meghatározott időközönként, így szimulálva a sejtszám növekedést. A szenzor által mért értékeket és az off-line végzett, baktériumok esetén 600 nanométeres hullámhosszon mért OD<sub>600</sub> (optikai sűrűség, 600nm-en) értékeket vetették össze. Az eredmények legtöbb esetben jól korreláltak, azonban tapasztalták a szenzor érzékenységét külső hatásokra, valamint kis sejtsűrűség esetén a gyártó állásfoglalásának megfelelően nem volt elégséges a mérhető jel nagysága szenzor számára. A Dencyte optikai sűrűség alapján, valós idejű zavarosság mérést tesz lehetővé, az össz-sejtszám meghatározására hivatott. A sejtoldat zavarossága annak a 880nm-es hullámhosszon mért optikai sűrűségére utal. A zavarosság mérése az infravörös tartományban történik, tehát az nem érzékeny a közeg színének változására. Az érzékelő egy 5mm-es ablakon keresztül fényt bocsát ki, egy fényérzékelőre. Az oldatban lévő részecskék elnyelik, megszórják a fényt, így az abszorbancia értékek jellemzők lesznek az összes sejtsűrűsége. Hátránya a bioszolubilizálás szemszögéből, hogy minden részecskét észlel, nem csak az élő és holt sejteket.

A rendszer lehetőséget nyújt az Incyte permittivitási jelének egy referencia-méréssel, pl. az életképes sejtek számának(sejt/ml), az OD értéknek vagy a száraz sejtsúlynak (g/l) a mérésével történő összekapcsolására. A korrelált érték az ún. sejtsűrűségi érték.

A permittivitási jel és a referenciamérések összekapcsolása érdekében meg kell határozni a sejt faktort a baktérium-tenyészet exponenciális fázisa során az offline referencia mérések és a permittivitási értékek leolvasásának egyidejű elvégzésével. Ezt követően meghatározható a lineáris kapcsolat a kapacitásmérések (x tengely) és a referenciamérések (y tengely) között: a lineáris korreláció iránytangense a sejt faktornak felel meg. A sejt faktor sejt vonal specifikus.



4.5.2. ábra: Kísérleti elrendezés 2 szenzorhelyes reaktorban a laborunkban (balra), Hamilton promóciós fotó [medicalexpo.com] (jobbra)

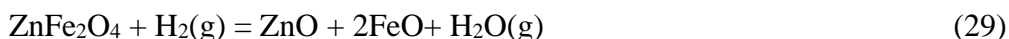
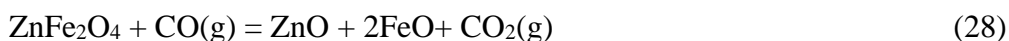
## 5. AZ EGYES HULLADÉKOKKAL VÉGZETT LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEK KÖRÜLMÉNYEI, EREDMÉNYEI ÉS EREDMÉNYEINEK ÉRTÉKELÉSE

### 5.1. EAF por

#### 5.1.1. A cink-ferrit stabilitása vizes ammóniás ammónium-karbonátos oldatokban

Az EAF por feldolgozását összefoglaló szakirodalmi kutatás alapján megállapítható, hogy bár az ammóniás ammónium-karbonát oldószer a cink-oxid oldására kiválóan alkalmas, a cink-ferrit esetén nem hozza meg a kívánt eredményt. Úgy vélem alapvetően két irányban keresendő a megoldás. A cink ferrit megbontása a szakirodalmi adatok és a következő számítások alapján is nagyhőmérsékleten lehetséges.

A nagyhőmérsékletű (pirometallurgiás) Waelz eljárásról már ismertettekhez kapcsolódóan, termokémiai számításokat is végeztem a cinkferrit ( $ZnFe_2O_4$ ) szén-monoxiddal, illetve hidrogénnel történő redukálhatóságára (28 és 29 reakcióegyenletek alapján).



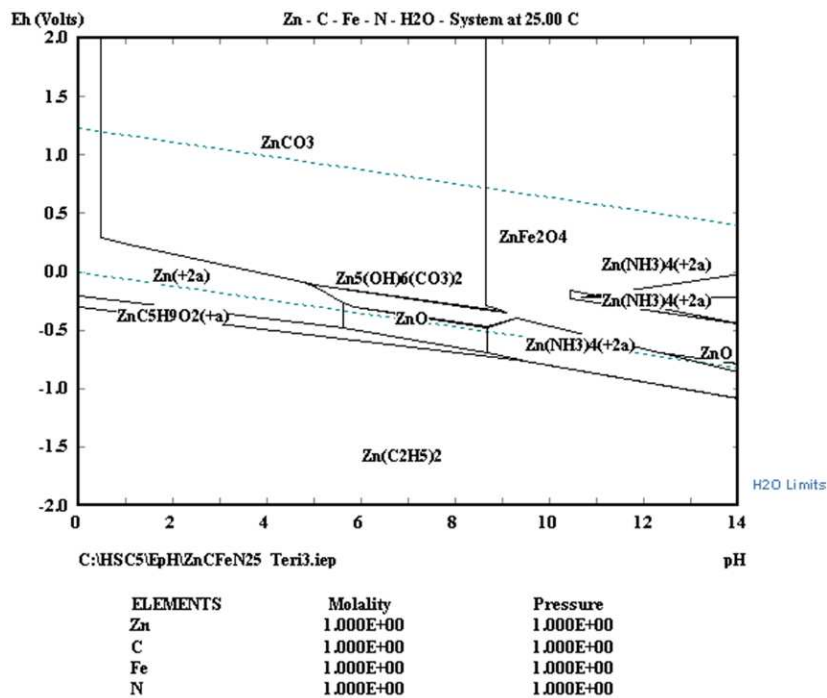
E két reakcióra kiszámított standard szabadentalpiák hőmérséklettől függő értékei ( $\Delta G$  a 5.1.1. táblázatban) alapján is látható, hogy a cinkferritnek a (28), illetve a (29) reakciók szerinti vegyületbontási folyamatai csak növelt hőmérsékleten mehetnek végbe, igazolva az okát annak, hogy a Waelz kemencében is  $\sim 1100$  °C hőmérsékleten dolgoznak.

5.1.1. táblázat: A CO-os , illetve H<sub>2</sub>-es cinkferrit redukciós folyamatok standard szabadentalpia értékei a hőmérséklet függvényében

<i>Hőmérséklet, °C</i>	<i>CO-os redukció: (23) reakcióegyenlet szerinti <math>\Delta G</math>, kJ</i>	<i>H<sub>2</sub>-es redukció: (24) reakcióegyenlet szerinti <math>\Delta G</math>, kJ</i>
100	3,10	28,59
200	0,90	22,37
300	-1,20	16,41
400	-3,20	10,72
500	-5,13	5,26
600	-7,00	-0,02
700	-8,85	-5,15
800	-10,69	-10,17
900	-12,53	-15,10
1000	-14,39	-19,97

A termikus eljárások nagy energiaigénye okán a kutatás irányának az AAC rendszer továbbfejlesztését tűztük ki célul az EAF por cink tartalmának kinyerése céljából, a már említett REDILP projektben. Az egyik megoldási lehetőség szerint a kioldást követő maradék újbóli alkáli lúgzása jelenthetné a megoldást. Ezt vizsgálta (Varga, Bokányi és Török 2016), amikor a német IGAS által biztosított EAF por AAC lúgzási maradék ólom és cinktartalmát kísérte meg 150°C-on, 8M NaOH oldattal kioldani. A kísérleti eredmények szerint azonban, míg az ólom tartalom 75%-át sikerült ily módon kinyerni, a cinktartalom fele a szilárd fázisban maradt. A cinkferrit stabilitásának vizsgálatára további számításokat végeztem.

A szilárd cinkferritnek alacsonyabb hőmérsékleten vizes oldatokkal lehetséges megbontása, a szolubilizálás, illetve hidrometallurgiai feltárás-kioldás folyamatainak termokémiai alapon történő elemzése céljából a Zn-Fe-C-N-H<sub>2</sub>O rendszerben végeztem termokémiai számításokat, melyeknek a saját kísérleti vizsgálataim paramétereire (pH, oxidációs-redukációs körülmények, hőmérséklet) kapcsolódó eredményét az ún. Pourbaix diagramon (5.1.1. ábra) foglaltam össze.



5.1.1. ábra: A legnagyobb termokémiai stabilitással rendelkező cinktartalmú vegyületek, illetve ionos specieszek stabilitási tartományai a Zn – C – Fe – N – H<sub>2</sub>O egyensúlyi rendszerben a pH függvényében 25 °C-on

Az 5.1.1. ábrán feltüntetett cinkvegyületek (ZnCO<sub>3</sub>, ZnO, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) valamennyien stabilis szilárd fázisúak, vagyis az adott és az ábrán körülhatárolt



pH-jú vizes oldatokban nagyon csekély az oldhatóságuk. Ezen tartományokon kívüli Eh-pH tartományokban (akár savas akár lúgos vizes oldatokban) viszont ionos specieszeket (pl.  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ) alkotva a vizes oldatban (vagyis az adott szilárd fázissal egyensúlyban lévő vizes fázisban) is jelen vannak, és valójában ez utóbbi állapot elérése jelenti a hidrometallurgiai feltárásokkal elérni kívánt szolubilizálási-kioldási folyamatok lényegét. Viszont a nagy termodinamikai stabilitással rendelkező szilárd cinkferrit ( $ZnFe_2O_4$ ) fázis a 5.1.1. ábra szerint, az ammóniás-ammónium-karbonátos vizes kioldó oldatokra jellemző lúgos pH tartományokban ( $pH > 8,5$ ), az ott feltüntetett vegyületek és ionos specieszek közül a legnagyobb stabilitási területet foglalja el. Az elvégzett termokémiai számítások alapján tehát is igazoltnak tekinthető, hogy a szilárd cinkferrit vizes oldatos megbontása (szolubilizálása) erősen gátolt folyamat.

Az 5.1.1. ábra alapján még az is megállapítható, hogy ebben a vizsgált vizes ammóniás-ammónium-karbonátos lúgos oldattartományban a vízoldható ammóniás komplex cinkvegyületek stabilitási tartományai a kisebb  $E_h$  redoxpotenciálokkal rendelkező oldatokban található, ugyanakkor a vizes ammóniás-ammónium-karbonátos kioldási műveleteket mindig levegő jelenlétében végzik, amikor is az oldatok mindig oldott oxigént is tartalmaznak. Ez pedig megnöveli a kioldó közeg redoxpotenciálját és nem kedvez a szolubilizálás szempontjából kívánatos ionos specieszek képződésének.

Természetesen a fentebbi megállapítások kizárólagosan standard körülményekre, tiszta elemekre, ionos és semleges vegyületekre, továbbá a termodinamikai szempontból feltételezett egyensúlyi állapotokra vonatkoznak, és semmilyen kinetikai tényezőt (diffúziósebesség, illetve anyagátadási folyamatok sebessége) nem vesznek figyelembe. Mindemellett fontos iránymutatást jelentenek a kísérleti vizsgálatok tervezése, vagyis a kísérleti körülmények és paraméter-tartományok kijelölése szempontjából.

#### 5.1.2. Cink kioldási kísérleti körülmények

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 AAC oldás hatékonyságát megnövelni olyan szilárd fázisból kiindulva, amely eredendően magas ferrit-tartalommal bír. Szakirodalmi adatokkal megalapozott és a REDILP projekt alap gondolata volt, hogy az oldószerrel való érintkezéssel egyidőben végzett mechanikai aktiválás célravezető lehet, így az oldási

kísérletekhez a projektben kifejlesztett és a 4.1. fejezetben bemutatott egyedi gyártmányú keverőmalmot használtam.

A kísérletek mintanyaga a Bous acélműből származó szállópor volt. Az előzetes anyag- és összetételvizsgálatok, valamint a kísérletek eredményeinek értékelése során alkalmazott különféle vizsgálati módszerek az alábbiak. A szemcseméret elemzés a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet laboratóriumában, Fritsch Particle Sizer 'analysette 22' típusú lézeres szemcseelemző készülékkel történt, a vizsgálatot megelőzően a minta diszpergálása 3ml, 50 g/l koncentrációjú Na-pirofoszfát oldattal és 10ml desztillált vízzel ultrahang-fürdővel történt.

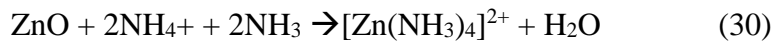
A fajlagos felület meghatározás BET-féle gázadszorpciós eljárással (ISO 9277:1995) történt, amelynek vizsgálati eredménye a nyílt pórusú szemek belső felületét is tartalmazza. Az elemzést TRISTAR 3000 típusú BET készülékkel, a Miskolci Egyetem Fémkohászattani Tanszékén végezték. A kémiai összetétel elemzés a Miskolci Egyetem Kémiai Tanszékén történt feltárást követően oldatból, atomabszorpciós vizsgálattal történt, míg a fázis összetétel vizsgálatát XRD berendezéssel végezték Cemkut Kft-ben. A minta eredeti nedvességtartalma 105°C-on, tömegállandóságig történő szárítással, az átlagsűrűsége piknométeres méréssel került meghatározásra.

A kísérletek során használt oldószer az ammónium hidroxid és ammónium karbonát vizes oldata volt. Az őrlés során alkalmazott moláris arány, vagyis az ammónium ionok és ammónia mennyisége közötti arány 1:1. Az alábbi (30,31) egyenletek szerint a lúgzás hatékonyságához a cink mennyiségéhez képest négyszeres mennyiségű ammónia szükséges (Wendt 1953), a feladásban a szilárd anyag és oldószer mennyisége ennek megfelelően került meghatározásra (5.1.2. táblázat).

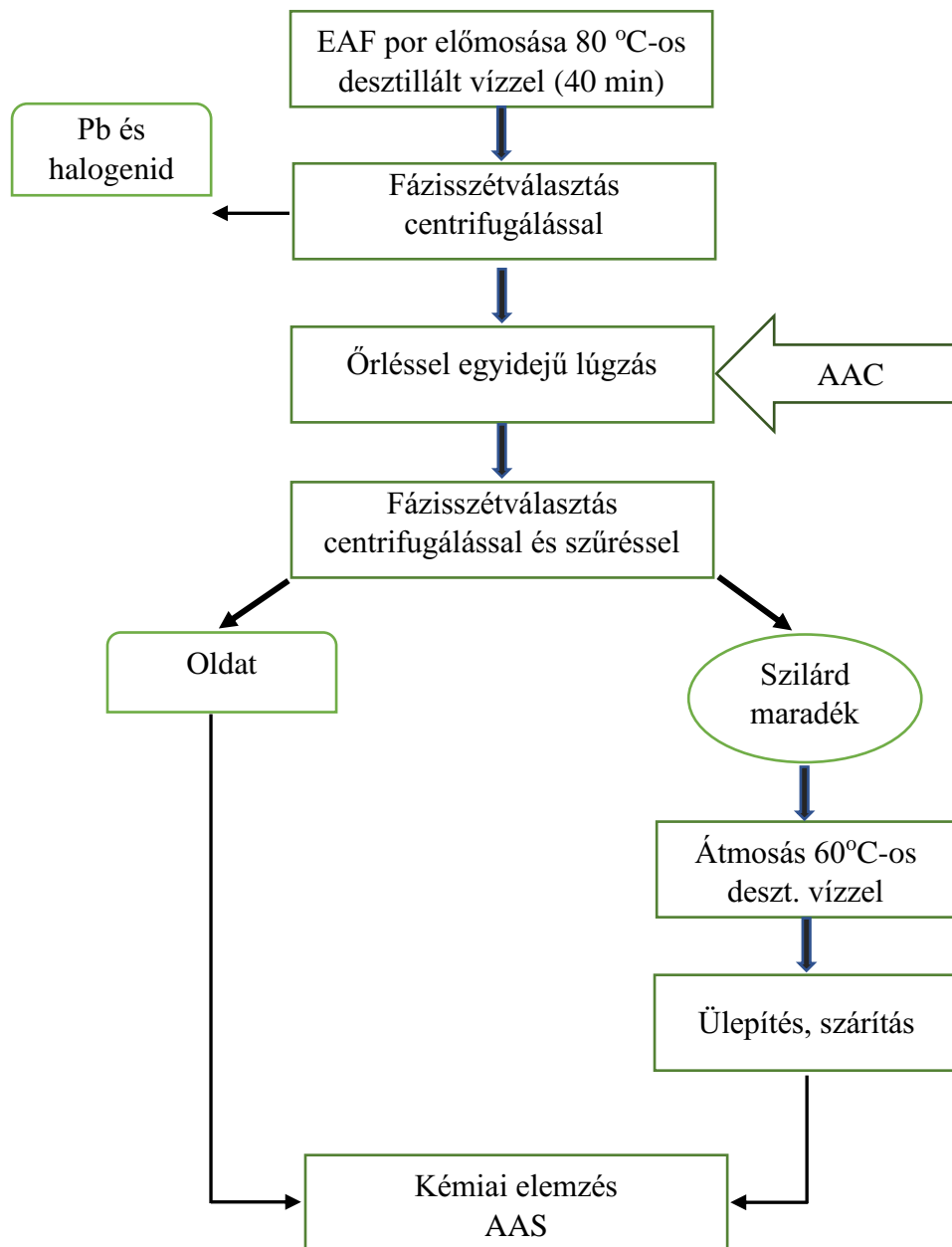
5.1.2. táblázat: EAF por kioldási kísérletek során betöltött anyagmennyiségek

<b>Töltet eleme</b>	<b>Mennyisége (V, m)</b>
Desztillált víz	715 cm <sup>3</sup>
Ammónium-karbonát	262 g
Ammónium-hidroxid (25%-os)	368 g
EAF por (BOUS)	574 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> őrlőgolyó	1500 cm <sup>3</sup>

Ammónia / ammónium-karbonát lúgzás reakcióegyenlete:



Az 5.1.2. számú folyamatábra szerint 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.



5.1.2. 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 szobahőmérsékletéről indított, hosszabb idejű kísérletek során nőtt. A malom szakaszos üzemben működtethető, tehát a tartózkodási idő leteltét követően a szuszpenzió az őrlőtestekkel együtt üríthető, majd az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  golyók szitán foghatók fel. Az elért véghőmérsékletet minden esetben feljegyeztem, majd a szuszpenzió fázisszétválasztására centrifugát alkalmaztam, ezt követően az oldat további vákuum szűrésre került a finom lebegőanyag leválasztása céljából az analitikai vizsgálat kívánalmainak megfelelően. A leválasztott iszap desztillált vízzel történő átmosást követően szárításra került további vizsgálatát megelőzően. A kísérletek azonosító adatait, körülményeit az 1. melléklet, az oldatok analitikai elemzési eredményét a 2. melléklet, míg a szilárd maradékok analitikai vizsgálatának eredményét a 3. sz. melléklet tartalmazza.

### 5.1.3. Anyagvizsgálatok eredménye

A Bous acélművi szállóporminta lézeres szemcseelemző készülékkel végzett vizsgálata szerint az 50 %-hoz tartozó szemcseméret 1 mikron közeli, tehát a vizsgált mintaanyag nagyon finomnak tekinthető (5.1.3. ábra). A kémiai elemzés eredménye szerint a por cinktartalma viszonylag magas, 32%-os, valamint a vastartalom (24%) is jelentős, így igazolást nyert, hogy gazdasági szempontból a szállópor fontos másodnyersanyagnak tekinthető. A mintából mért BET fajlagos felület értéke,  $4,98 \text{ m}^2/\text{g}$ , ettől kisebb értéket kapunk, ha a szemcseméret elemzési eredményekből számoljuk a fajlagos felületet, amely úgy  $3,52 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódik. Az eltérésre magyarázatot ad, hogy míg a számítással csak a szemcse külső felületét tudjuk becsülni, adszorpciós módszerrel a belső felületről is információhoz jutunk.

Az XRD vizsgálatlal meghatározott fázis összetételből (5.1.3. táblázat) az következik, hogy a porban lévő összes cinktartalom 70%-a van oxidos formában jelen, míg a maradék 30% ferrites szerkezetbe épült be az acélgyártás hőmérsékletén. A hulladék feldolgozása, a cink kinyerése során, mint bemutattam ez problémát jelent, ugyanis minél nagyobb arányban van jelen ferrites formában a cink, annál kisebb kizozatal érhető el az oldás során. Látható, hogy a por ólomtartalma is jelentős, amely szintén többféle kristályformával jelenik meg, a mobilizálható ólom kinyerése mindenképpen szükséges.

5.1.3. táblázat: Eljárás technikai alapvizsgálatok eredményei

<i>Nedvesség tartalom (%)</i>	<i>Sűrűség (kg/dm<sup>3</sup>)</i>	<i>Jellemző szemcseméret (μm)</i>		<i>Kémiai összetétel (%)</i>		<i>Fázis összetétel (%)</i>	
0,139	4,1					<i>Franklinit</i>	38
						<i>Cinkit</i>	29
		<i>X<sub>50</sub></i>	1,045	<i>Zn</i>	32, 1	<i>Magnetit</i>	3
		<i>X<sub>80</sub></i>	2,045	<i>Pb</i>	1,5 2	<i>Hematit</i>	3
				<i>Fe</i>	23, 8	<i>Ólom-ferrit</i>	3
						<i>Galenit</i>	1
				<i>Egyéb</i>	23		

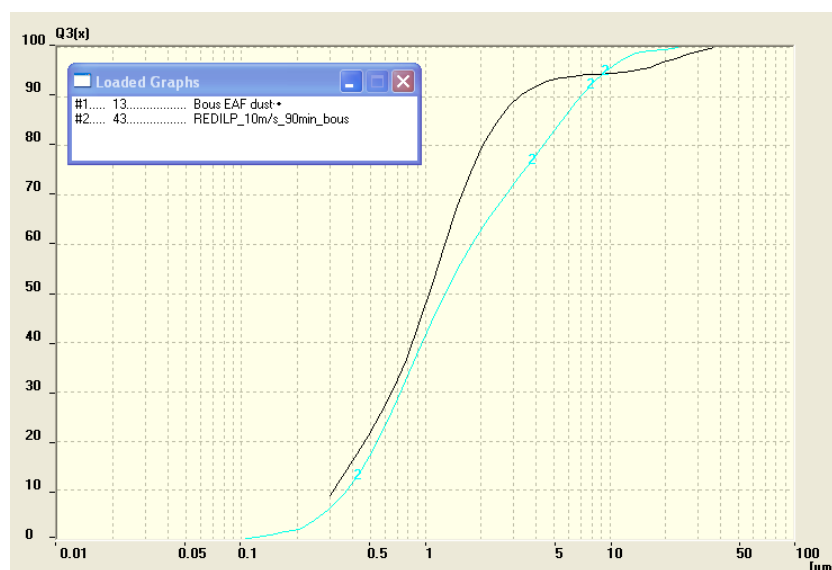
#### 5.1.4. Laborkísérleti eredmények

##### 5.1.4.1. Szilárd fázis vizsgálata

Annak érdekében, hogy megállapíthassam, a befektetett őrlési energia a szemcseméret csökkenésére vagy a várt mechanikai aktiválásra fordítódott-e, összevettem a szilárd maradékok szemcseméret eloszlását a kiindulási mintáéval. Az 5.1.3 ábrán fekete szín jelöli az őrlés-lúgzás előtti Bous acélműi szállópor szemeloszlását, és kék szín mutatja a 90 perces, 10 m/s kerületi sebességű őrlés-lúgzás után a szilárd maradék szemeloszlását. Az elemzés előtt a mintát ultrahangos kezelést követően mértük a szemcsék összetapadásának kizárása érdekében. Látható, hogy a feladáshoz képest, különösen az 1 μm feletti tartományban jelentősen durvult az őrlés-lúgzás utáni szilárd maradék szemcsemérete, a két szemeloszlási görbe eltávolodik egymástól. A szemcseméret növekedést okozhatja a szemcsék aggregálódása is, habár erre még inkább a finomabb méretű szemcsék volnának hajlamosak a rájuk jellemző nagyobb felületi energia miatt, viszont a mikron alatti szemcsék aránya jelentősen nem változott. Szakirodalomból ismert, hogy mechanikai aktiválásnál bizonyos őrlési időt követően a befektetett őrlési munka már nem a szemcseméret további csökkentésre fordítódik, hanem az anyagban kristályhibák keletkeznek, rácsdeformáció következik be, és nő az instabilitás.

Ezt figyelembe véve, a nagyobb (2 - 5 μm) szemcsék esetén feltételezhető, és alátámasztandó, hogy valójában egy olyan újrakristályosodás következtében keletkezett termékek, amikor a mechanikai aktiválás hatására a cink-ferrit spinell szerkezet

megbomlott, azonban a könnyen oldódó ZnO-ból származó ionok ahelyett, hogy cink-amino komplexet alkotnának, ferrites szerkezetbe épültek be.



5.1.3. ábra: Szemcseméret eloszlás

Az alábbi táblázatban az eredeti és két kiválasztott, mechanikailag aktivált lúgzáson átesett minta számított és mért fajlagos felület értékei láthatóak. Látható, hogy míg a számított fajlagos felület a kezelést követően kisebb lett, amely az aggregálódást mutatná, a mért felület közel tízszeresére nőtt. Ez egyértelműen kristályszerkezetben bekövetkezett változást támasztja alá.

5.1.4. táblázat: Lézeres szemcsenagyság elemzésből számított és mért fajlagos felület összevetése

<i>Megnevezés</i>	<i>Számított fajlagos felület (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Mért BET fajlagos felület (m<sup>2</sup>/g)</i>
Eredeti EAF por minta	3,52	4,98
60 perc őrlés után, 80°C	2,80	37,06
90 perc őrlés után, 54°C	3,10	40,33

Az alábbi 5.1.5 táblázatban a REDILP projekt partner, Magdeburgi Egyetem kísérletei során kapott eredmények láthatóak, melyet kiegészítettem az azokból számolt franklinit/magnetit aránnyal. A mechanikai aktiválás mellett lúgzott (leach-grinding- LG) és csak reaktoros (vessel -V) kísérletek szilárd maradékának röntgen vizsgálata szerint a hőmérséklet és idő, ill. őrlési energia befektetésével nem változik a cinkit tartalom, azonban a franklinit

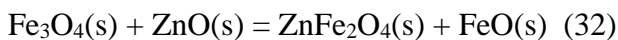
/magnetit arány változik. Látható, hogy reaktoros oldást követően visszamaradt szilárd fázison számolt franklinit /magnetit tömeghányadok aránya legfeljebb 2, míg őrlést követően 3 feletti értéket kapunk. Ebből az következik, hogy az őrléssel egybekapcsolt lúgzás során a szilárd maradékban lévő magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) felépíti a franklinitet ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) az oldatban lévő Zn ionok felhasználásával. Ez a megfigyelés szintén a feltételezett újrakristályosodásra enged következtetni.

5.1.5. táblázat: XRD vizsgálati eredmények (Magdeburgi Egyetem), kristály fázisok tömeghányada (%) (magyarázat: m.a: cink/ammónia moláris arány, LG: őrléssel egyidejű lúgzás, V: keverőreaktorban végzett lúgzás) (COOP-CT-2004-508714-REDILP 2007)

<b>Kristály fázisok</b>	<b>LG1</b> (m.a.:3,7; t:120 perc; T:30 °C)	<b>LG2</b> (m.a.:3,7; t:120 perc; T:50 °C)	<b>LG3</b> (m.a.:1,7; t:120 perc; T:30 °C)	<b>V13.1</b> (m.a.:3,7; t:90 perc; T:30 °C)	<b>V14.1</b> (m.a.:3,7; t:90 perc; T:30 °C)	<b>V15.1</b> (m.a.:1,7; t:90 perc; T:50 °C)
Franklinit $\text{ZnFe}_2\text{O}_3$	59	56	55	46	48	48
Magnetit $\text{Fe}_3\text{O}_4$	16	18	18	28	24	24
Periklász $\text{MgO}$	2	2	2	1	1-2	2
Wüsztit $\text{FeO}$	4	3-4	5	2	3	4-5
Cinkit $\text{ZnO}$	5	6	6	5	5	4-5
Franklinit/ magnetit aránya	3,6	3,1	3,05	1,64	2	2

A ferritek képződésére vonatkozó szakirodalomban még nem írták le azt a jelenséget, amikor a magnetit építené fel a franklinitet, kvázi szobahőmérsékleten, a cinkitből kioldódott  $\text{Zn}^{2+}$  ionok felhasználásával. A cink ferrit nagy energiasűrűségű malomban szobahőmérsékleten például szilárd fázisú diffúzióval jöhet létre  $\text{ZnO}$  és  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ekvimoláris keverékéből (Bid és Pradhan 2003). Ez esetben 30 perc őrlést követően normál, hosszabb (2,5óra) tartózkodási idő elteltével pedig inverz spinell szerkezetű ferrit keletkezik, mechanoszintézis útján. A franklinit normál spinell szerkezetben stabil ásvány, az inverz spinell cink-ferrit metastabil, viszont annak a szerkezete a magnetitéhez hasonló, a különbséget a  $\text{Fe}^{2+}$  ionok  $\text{Zn}^{2+}$ -ra cserélődése jelenti (Gál 2008).

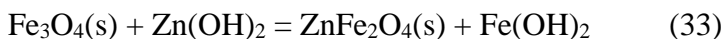
Nem vizes közegben, vagyis tiszta szilárd magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ) és tiszta szilárd cink-oxid ( $\text{ZnO}(\text{s})$ ) reaktánsok között, standard körülményeket feltételezve, a cink-ferrit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ ) reakciótermék képződésére felírható az alábbi reakcióegyenlet:



A HSC 5.0 termodinamika szoftver adatbázisát és a szoftver számítási algoritmusait alkalmazva, például 60 °C hőmérsékleten a feltételezett reakció standard szabadentalpia-változásának értéke

$\Delta G^\circ_{\text{reakció}} (60^\circ\text{C}) = 15,4 \text{ kJ}$ . További értékek a 4. sz. mellékletben találhatóak.

Jelen kísérleteknek megfelelően, vizes oldatos őrlés (aktiváló őrlés) esetén a magnetit szemek felületén feltételezhető a cink-oxid hidratált formájának ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) a szemcséken adszorbeálódva történő megjelenése; és ilyen körülmények mellett, a feltételezett ferritképződési reakció lehet például az alábbi:

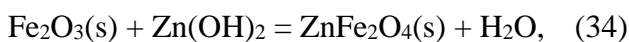


Erre az esetre, és ugyancsak például 60 °C hőmérsékletre, kiszámolva ennek a reakciónak a standard szabadentalpia-változását, már jóval kisebb pozitív érték adódik:

$\Delta G^\circ_{\text{reakció}} (60^\circ\text{C}) = 2,9 \text{ kJ}$ ,

vagyis a vizes oldatos közegben már jóval nagyobb a termodinamikai hajtóereje a cink-ferrit képződésének a magnetit fázisból, az előző esethez képest valamivel nagyobb a lehetősége annak, hogy a folyamat végbemehet. További értékeket a 4. sz. melléklet tartalmaz.

Emellett a magnetit szemcsék aktivált őrlés közbeni szerkezeti átalakulásával (rácshibák és vakanciák keletkezése, a Fe(II)- és Fe(III)-ionok átrendeződése) is számolni kell, ami eredményezheti a magnetites szemek felületi átalakulását, megbomlását egyfajta kevert oxidos, vagyis vas(III)-, illetve vas(II)-oxidokat vegyesen tartalmazó állapotra ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ ), és ezek a vas(III)-oxidos felületrészek pedig tekinthetők olyan aktivált állapotú helyeknek, ahol a termodinamikai valószínűsége még nagyobb a cink-ferrit keletkezésének:



mely feltételezett reakcióhoz – standard körülmények között – és ugyancsak 60 °C-on, már negatív értékű szabadentalpia-változás adódik:

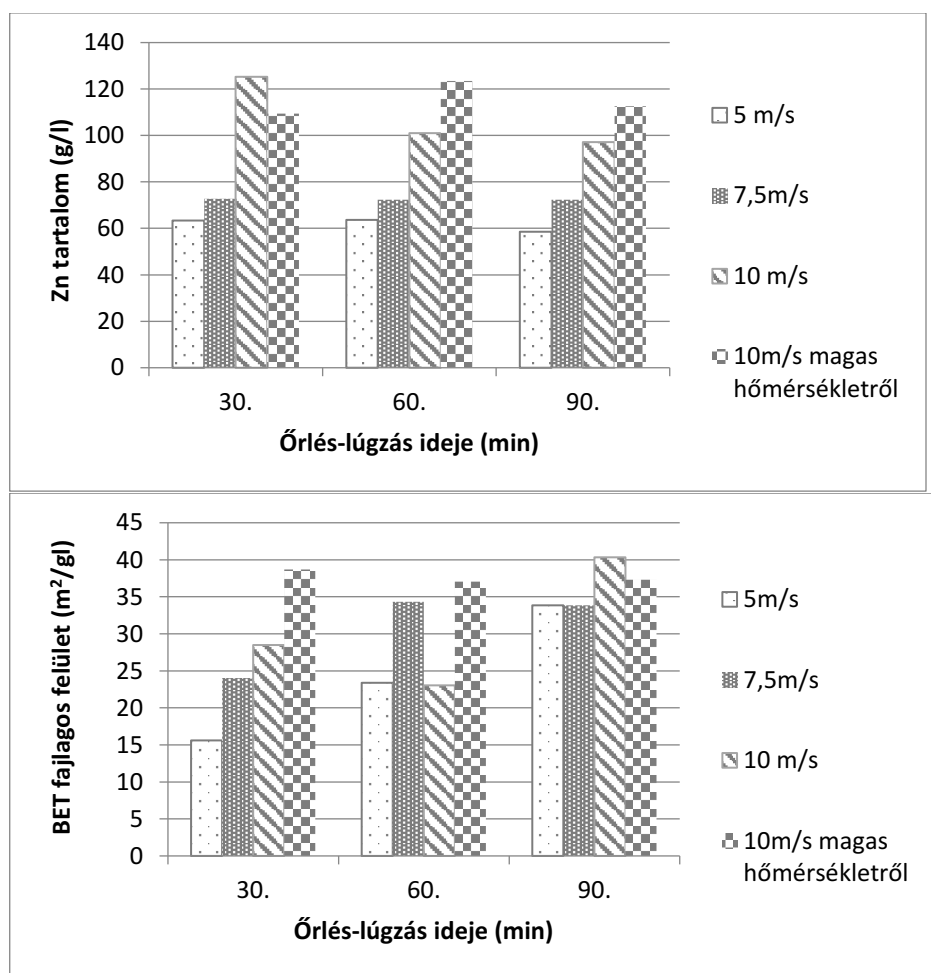
$\Delta G^\circ_{\text{reakció}} (60^\circ\text{C}) = -18,3 \text{ kJ}$ .

Ezek alapján, számításokkal is igazoltan lehetséges a cink-ferrit újraképződése és a folyamatot oly módon gátolhatjuk, ha a könnyen oldódó cinket előkezelés (reaktoros lúgzás) során eltávolítjuk.



5.1.4.2. Az oldatok cinktartalma és a szilárd maradék fajlagos felülete közötti összefüggések vizsgálata

Az alábbi ábrákon a különböző paraméterek mellett végzett LG kísérletekből származó folyadékfázisok Zn tartalmának alakulása, valamint a szilárd maradékokon mért BET fajlagos felület értékei láthatóak. Az 5.1.4. ábra szerint az 5m/s mellett végzett kioldási kísérletek során a tartózkodási idő növelésével nő a BET fajlagos felület, tehát az őrlési energia a szemcseméret csökkentésre fordítódott. Megnövelve a kerületi sebességet 7,5 m/s-ra, a BET fajlagos felület értékek is nagyobbak is adódtak, azonban ezen a kerületi sebességen már a tartózkodási időtől független a fajlagos felület. Tovább növelve a kerületi sebességet, a BET fajlagos felület értéke visszaesik, ezzel együtt viszont a kioldás hatékonysága megnő.



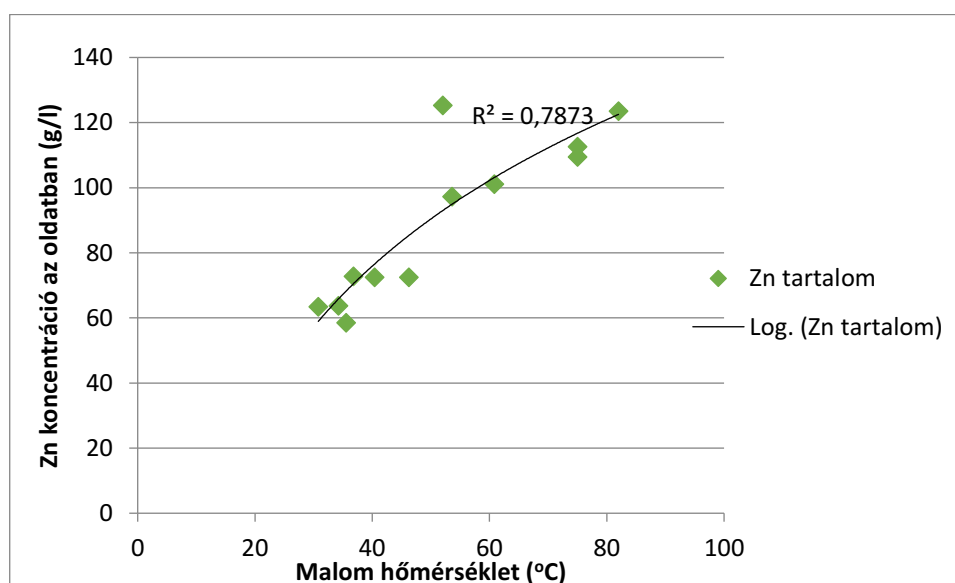
5.1.4. ábra: Oldat cink tartalma (fent) és szilárd maradékon mért fajlagos felület (lent) alakulása a tartózkodási idő és a malom kerületi sebességének függvényében

A 30 perces, 10 m/s -os őrlés adta legmagasabb fémtartalmat, ebben az esetben a kezdeti hőmérséklet megemelése a BET fajlagos felület növekedését eredményezte, az oldat cinktartalma viszont nem lett magasabb.

A hosszabb tartózkodási idejű esetekben azonban, ahol 100 g/l alatti oldatkonzentrációkat értem el, a kezdeti hőmérséklet növelésével 10m/s-on javult a fémkioldás a korábbiakhoz képest. A tartózkodási idő 90 percre növelésével látható, hogy a BET fajlagos felület már hőmérséklettől függetlenül, közel azonos értéket vesz fel, 10m/s mellett, a kioldás azonban a hőmérséklet növelésével javul.

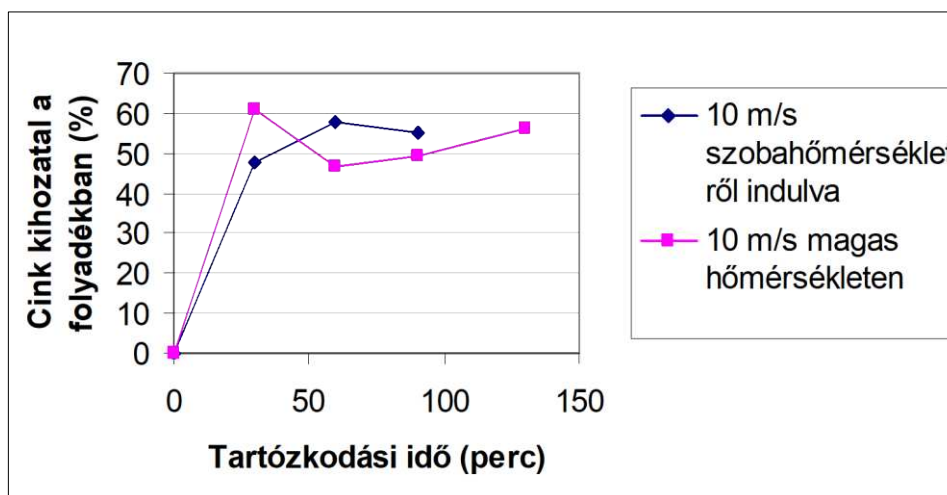
Megállapítható, hogy azokban az esetekben, amelyeknél kicsi az anyagátbocsátás, a BET fajlagos felület a tartózkodási idővel és a kerületi sebességgel nő. Amennyiben nagyobb mértékű anyagátbocsátás a jellemző, a fajlagos felület értéke - a szobahőmérsékletről indított kísérletek esetén - nem nő. Magasabb hőmérsékleten, ahol a termikus energia a meghatározó tényező, a fajlagos felület arányos az anyagátbocsátással.

Az alábbi. 5.1.5. ábra az őrlést követően, a malom kiürítésekor mért hőmérséklet függvényében mutatja az oldatban mért cink koncentrációt. Az őrlés során elért vég hőmérséklet és a kioldás hatékonysága között egyértelmű kapcsolat látszik. Megjegyzendő, hogy a 30 perces, 10 m/s mellett végzett őrlés-lúgzás eredménye nem követi a mintát, amit tulajdoníthatnánk csupán hőmérséklet mérési hibának is, azonban a kiugrás a cink oldatbeli kihozatal értékeit szemléltető ábrán is megfigyelhető.



5.1.5. ábra: Oldatban mért cink koncentráció malom (reaktor) hőmérsékletének függvényében

Az 5.1.6. ábrán szemléltetett cink kihozatali értékeket a 4.4. fejezetben ismertetett, 4. számú, teljes anyagmérleg alapján történő számítások alapján adtam meg. Eszerint a leszűrt oldat és az iszap nedvességtartalma alapján abban visszamaradt folyadékfázis együttes térfogata, a szilárd maradék szárított tömege és annak elemzése során kapott cinktartalma szolgált a teljes anyagmérleg felállításához, a kihozatalt így a feladás számított cinktartalmára vonatkoztattam. A legmagasabb, 60 % feletti kihozatal értéket a 10m/s- os kerületi sebesség mellett, 30 percig, előmelegített (52°C) malomtöltettel végzett kísérlet eredményezte. Látható, hogy a tartózkodási idő növelésével ugyanezen a kerületi sebességen, a hőmérséklet növelése még alacsonyabb kihozatal értékeket adott, tehát nem érdemes sem a kerületi sebességet, sem a tartózkodási időt tovább növelni, a cink kioldása ebben a rendszerben gátolt.



5.1.6. ábra: Teljes anyagmérlegen alapuló cink kihozatali értékek a tartózkodási idő függvényében, 10 m/s kerületi sebesség mellett végzett kísérletek esetén

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az őrléssel egybekapcsolt lúgzás esetén alapvetően két eset lehetséges:

1. a befektetett energia a fajlagos felület növekedését eredményezi, emellett hátráltatott cink kioldás tapasztalható,
2. a rendszerrel közölt energia az anyagátbocsátási folyamatra fordítódik, így magasabb cink kihozatal és emellett kisebb fajlagos felület az eredmény.

### 5.1.5. Összefoglalás

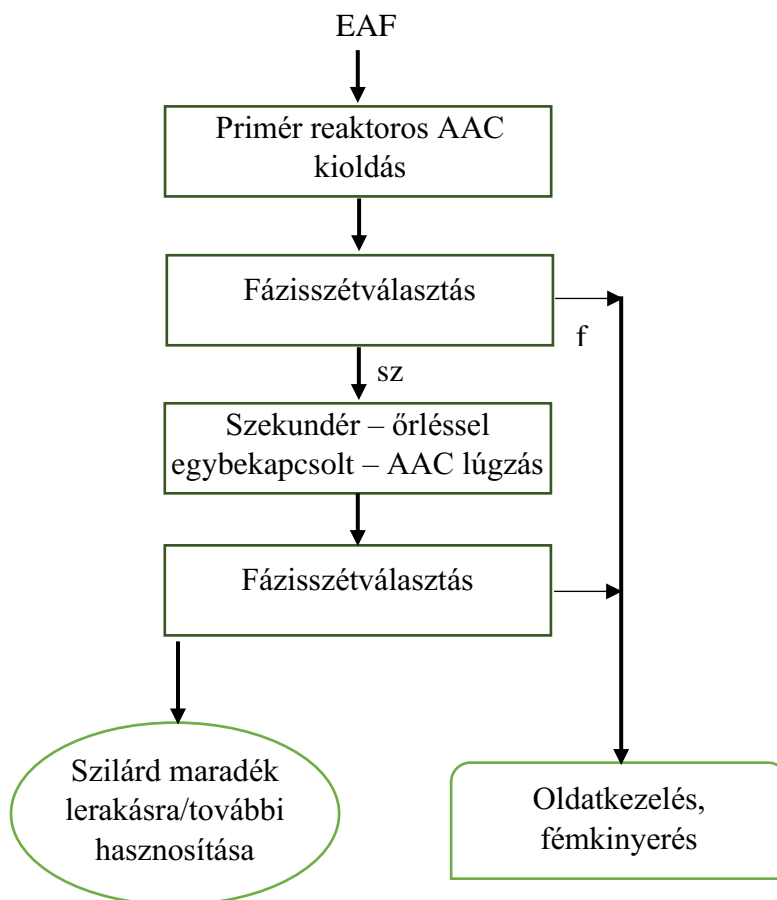
Az EAF por őrléssel egyidejű kioldásának kísérleti eredményei alapján az alábbiak kerültek megállapításra.

A keverőmalomban alkalmazott alacsonyabb (5m/s) kerületi sebesség esetén az anyagátbocsátás kismértékű, még hosszú tartózkodási idő mellett is.

A tárcsa kerületi sebességnek jelentős szerepe van a folyamatban, a hőmérséklet pedig az anyagátbocsátás mértékét meghatározó tényező.

A termodinamikailag stabil ferritek szolubilizálására az alkalmazott mechano-kémiai kezelés részlegesen alkalmas, a teljes kioldásnak az újrakristályosodás és az új fázisok keletkezése gátat szab. Ennek elkerülésére egy megoldás lehet a beoldódott ionok immediát eltávolítása, ez egyrészt az anyagátbocsátás hajtóerejét növeli, másrészt megakadályozza a szabad cink visszaépülését a ferrites szerkezetbe a mechanikai aktiválás során.

Javasolt a jól oldódó cinkvegyületeket még a mechanikai-kémiai kezelés előtt primér reaktoros kioldás útján eltávolítani, hogy megakadályozható legyen az oldat túltelítettsége és ferritek újabb keletkezése az 5.1.7. ábra szerint.



5.1.7. ábra: Javasolt technológiai folyamatára cink kinyerésének fokozására

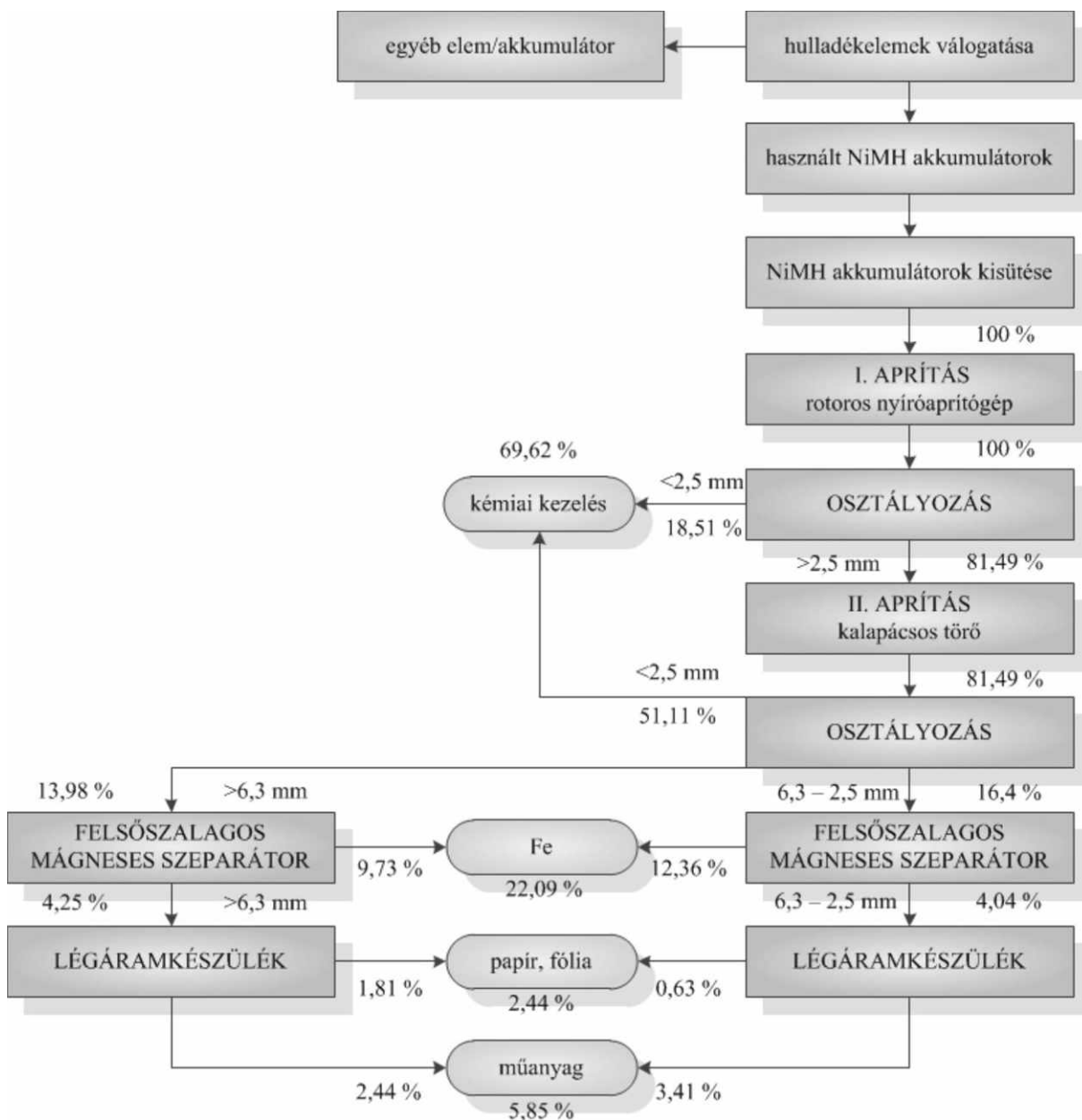
## **5.2. NiMH akkumulátor kritikus fémtartalmának kinyerhetőségének kísérleti vizsgálata**

Eddigi kutatómunkám jelentős szakaszában különböző elektronikai hulladék típusok újrahasznosítására kerestem megoldásokat, különös tekintettel a kritikus fémek kioldhatóságának vizsgálatára.

### **5.2.1. Kísérletek során használt NiMH akkumulátor minták**

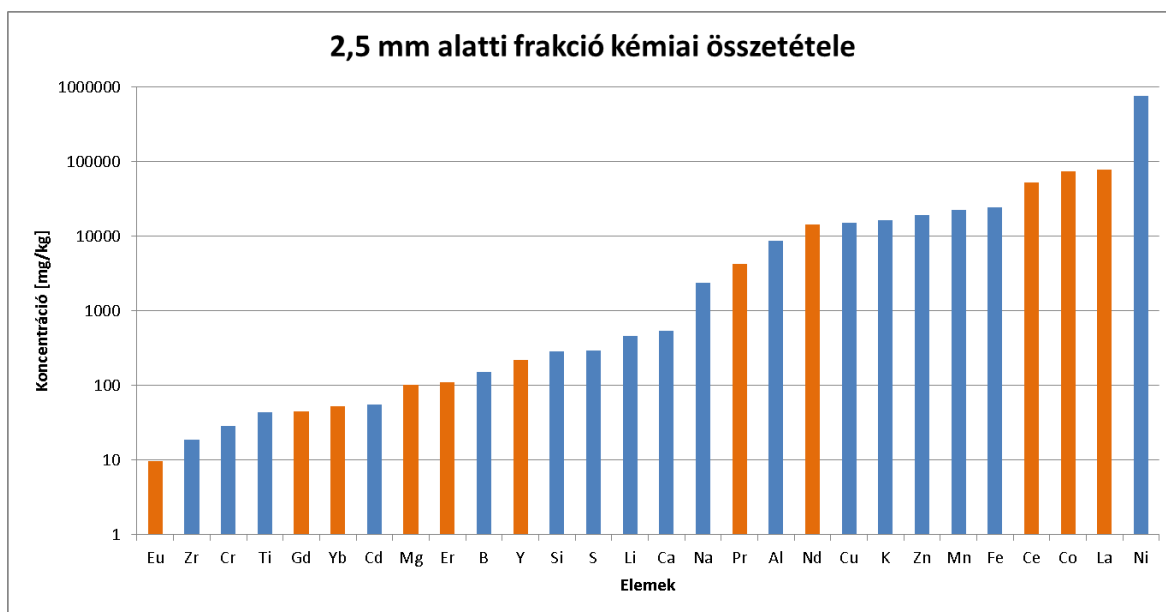
A kísérletek során felhasznált mintaanyag az 5.2.1. ábra szerint, a CriticEl projekt keretében, a NyKE Intézet laboratóriumaiban került előkészítésre. A beérkezett akkumulátorokat először kézzel szortírozták, a nikkkel-metál-hidrid (NiMH) jelöléssel rendelkezőket külön választották a többi típusú akkumulátortól. Ezek után munkavédelmi és biztonságtechnikai okból az akkumulátorok maradéktöltésének kisütése történt meg, majd első lépcsőben a fizikai feltárás céljából az intézeti rotoros nyíró-aprítógépre kerültek feladásra. Az aprítást osztályozás követte, amely során a 2,5 mm alatti frakciót elkülönítették, ez a frakció képezte a kémiai kioldási kísérletek mintaanyagának egy részét. A 2,5mm feletti frakció újbóli aprításra került, ezúttal kalapácsos törőn, melynek töretéből a 2,5mm alatti frakciót hozzákeverték az aprítás első lépcsőjében kapott finom frakcióhoz. A kalapácsos törő termékének 2,5mm feletti frakciója osztályozást követően felsőszalagos mágneses szeparátorra került a vas leválasztásához, illetve ezután légáramkészülékre a papír, fólia és a műanyag komponensek különválasztása érdekében (Csőke, Nagy és Paszternák 2014).

Az ábrából is kitűnik, hogy a fizikai előkészítést követően a kémiai kioldásra kerülő frakció tömegkihozatala közel 70% volt.



5.2.1. ábra: Technológiai törzsfá az elhasznált NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésére (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014)

A rendelkezésemre bocsátott elődúsított NiMH akkumulátor mintán a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében (MTA TTK AKI) végzett induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométeres elemanalitikai vizsgálatok szerint a nikkelt kiemelkedően magas arányban található meg (756.000 mg/kg). A következő magas koncentrációban megtalálható elem a lantán (78.800 mg/kg), rajtuk kívül még a kobalt, cérium, vas, mangán, cink, kálium, réz, neodímium található meg számottevő mennyiségben (lásd 5. sz. melléklet).

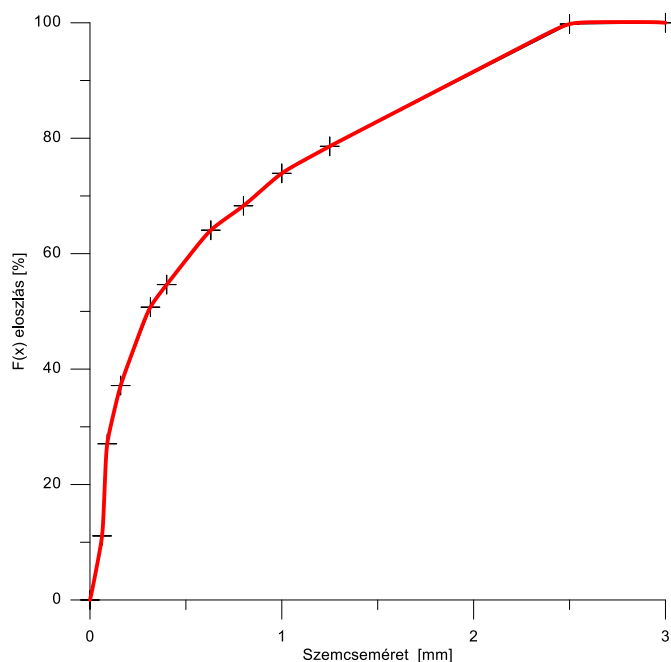


5.2.2. ábra: Kémiai kioldási kísérletekhez felhasznált NiMH akkumulátor frakció elemi összetétele, a kritikus elemek eltérő színnel jelölve

Meg kell említeni azonban, hogy a további kísérletekhez előállított nagyobb volumenű mintából mért fémtartalmak valamelyest eltérnek. Az oldás értékelésénél ezért, ahol lehetőség volt teljes anyagmérleg felállítására, -tehát a szilárd maradék is elemzésre került- ott a termékekből számított feladási koncentrációra vonatkoztatva számoltam a fémkihozatal értékeket.

A kémiai kioldási vizsgálatokat megelőzően az alapvető eljárás technikai paraméterek, úgymint a szemcseméret-eloszlás, nedvességtartalom meghatározásra kerültek. A kísérletek előtt a mintában szemmel láthatóan benmaradt rézdrótok kézi válogatással leválasztottuk, mert a cél alapvetően a kritikus elemek kioldásának vizsgálata volt. Az így kapott kiindulási mintán a kézi szitálással végzett szemcseméreteloszlás vizsgálati eredménye szerint az anyagalmaz  $x_{50}$ -es szemcsemérete 0,3 mm-nek,  $x_{80}$ -as szemcsemérete 1,35 mm-nek adódott, ahogy az 5.2.3. ábra is tanúsítja.

A mechanikai előkészítésen átesett 2,5mm alatti NiMH akkumulátor frakció eredeti nedvességtartalma 105°C-on történt szárítást követően 4,62%-nak adódott nedves tömegre viszonyítva, ez a nedvesség a lúgos elektrolit (KOH) jelenlétét mutatja.



5.2.3. ábra: Szemcse-méreteloszlás a 2,5 mm alá aprított Ni-MH mintában (L. Bokányi, T. Varga és V. Mádainé Üveges, és mtsai. 2014)

### 5.2.2. Kémiai kioldás kísérleti körülményei

A szakirodalom alapján a NiMH akkumulátorokból a ritkaföldfémek kémiai úton történő kinyerésére a kénsav az egyik legalkalmasabb oldószer. A minta fémtartalmának ismeretében, tekintettel arra, hogy a közönséges fémek savban történő oldásakor fellépő heves reakció gáz, hab és hőfejlődéssel jár, az oldási kísérletek 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 lássuk, érdemes-e az anód előzetes kézi szeparálásával foglalkozni. A mintaanyagot ezúttal a kioldás előtt 1:10 arányban



ioncserélt vízzel átmostam, mely előmosás során lúgos elektrolit (KOH) került az oldatba. Az első kioldási lépcsőben 1M-os, míg a második lépcsőben 2M-os kénsavat alkalmaztam, 1:10 szilárd-oldószer aránnyal.

A tartózkodási idő leteltével az oldatok szűrőpapíron kerültek leválasztásra a szilárd maradéktól, amely átmosást és szárítást követően tömegmérésre, optikai vizsgálatra és bizonyos esetekben kémiai elemzésre került. A tömegmérés alapján 2 óra tartózkodási idő mellett a minták körülbelül 67-68 %-a oldódott be, míg 2 + 1 óra esetén pedig a szilárd anyag 82-85 %-a oldatba került.

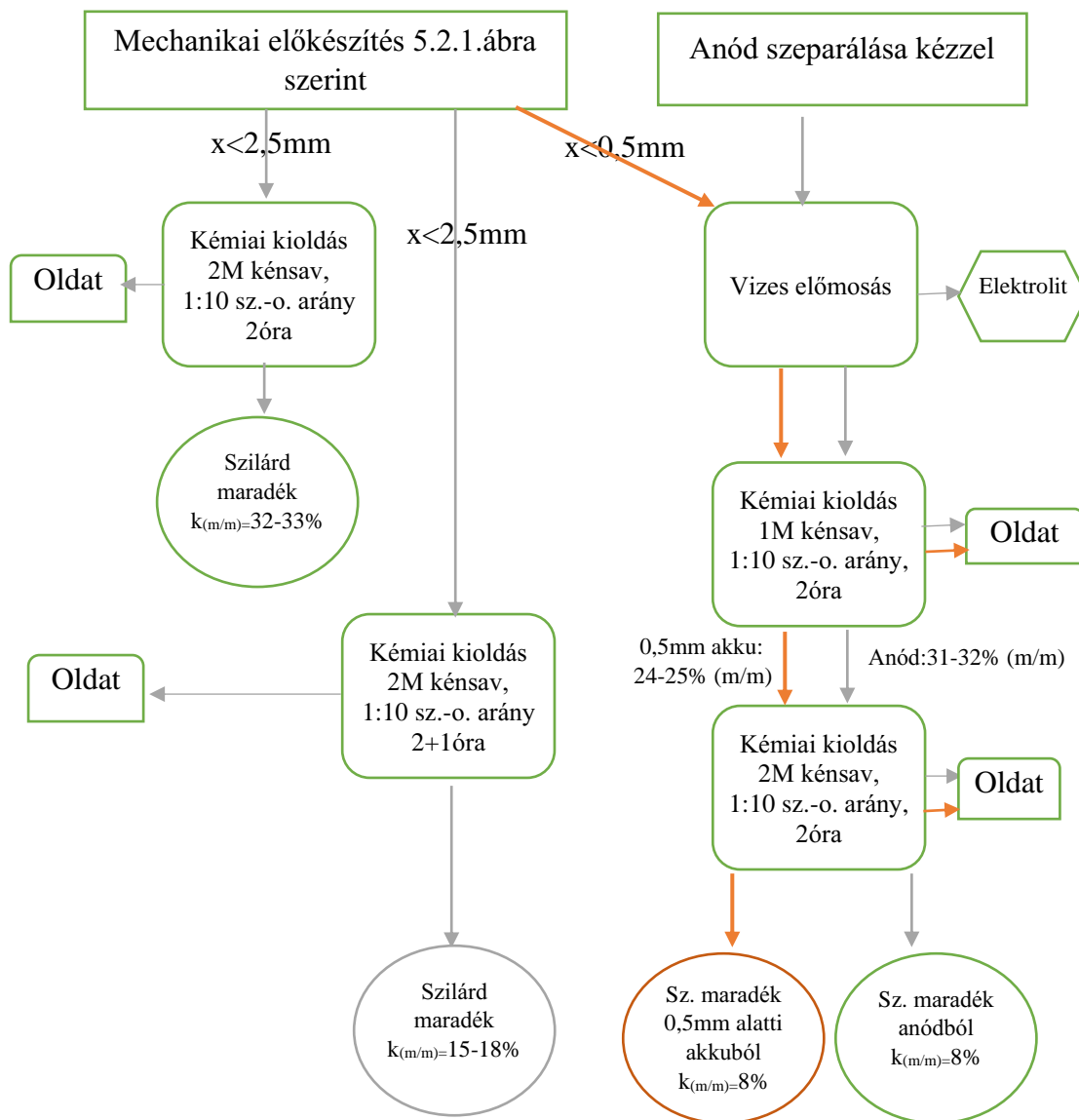
A kioldás után kapott leszűrt, sötétzöld színű oldatokból (5.2.4. ábra) mintavétel történt, a minták kémiai elemzésre kerültek az MTA TTK AKI Környezetvédelmi Laboratóriumában.

A kísérleti módszer megbízhatóságának növelésére a kioldáshoz felhasznált részminták Retsch mintaosztóval készültek, a kísérleti elrendezés pedig párhuzamos volt. A következő fejezetekben bemutatott eredmények minden esetben számtani átlag értékek.



5.2.4. ábra: Kénsavas oldás utáni fázissztválasztás (balra), szilárd maradék (jobbra)

A kísérletek menetét áttekinthető formában az 5.2.5. ábra mutatja, amelyből a későbbi, oldatkezelési kísérletekhez felhasznált oldatok eredete is visszavezethető.

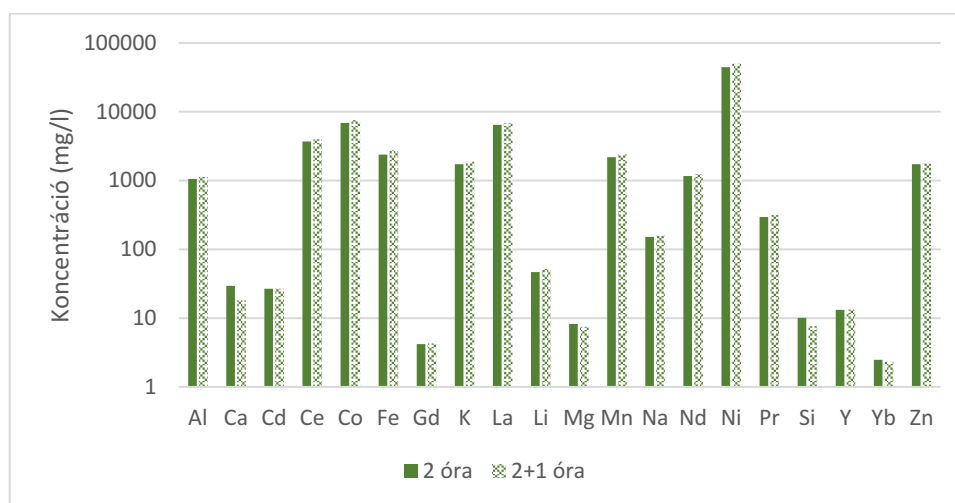


5.2.5. ábra: NiMH akkumulátor mintákon végzett kémiai kioldási kísérletek menete, és oldatkezelési kísérletekhez felhasznált folyadékfázisok eredete

### 5.2.3. NiMH akkumulátor kémiai kioldásának eredményei

A 2 órás és a 2+1 óra rázógépes tartózkodási idejű kénsavas kioldás eredményei az 5.2.6. ábrán láthatók, a számszerű eredményeket a 6. sz. melléklet tartalmazza. Látható, hogy a különböző elemek különböző mértékben szolubilizálódtak. A legnagyobb mértékben a nikkellel, melyből 44400 mg/l oldódott be a 2 órás tartózkodási idő esetén. Ezt követi a kobalt és a lantán 6900 és 6400 mg/l-rel. Jelentős mértékű volt még az oldatok cérium-, vas- és mangántartalma, 2000 mg/l feletti értékkel, illetve az alumínium, kálium, neodímium és

cink, amelyekből több mint 1000 mg/l mennyiség oldódott be. A nátrium és praeodímium esetén már jelentősen kisebb mértékű volt a kioldás, az egyebek pedig 100 mg/l alatti koncentrációban voltak mérhetőek az oldatokban. A diagramból látható, hogy a hosszabb tartózkodási idő nem eredményezett nagy koncentrációnövekedést egyetlen elem esetében sem, sőt, 4 elem (Ca, Mg, Si, Yb) esetében kisebb is lett a koncentráció. A kis mértékű koncentrációnövekedésnek a 2 órás tartózkodási időhöz képest az lehet az oka, hogy a plusz egy óra elteltével a koncentráció gradiens lecsökkent, így az anyagátbocsátás hajtóereje is elhanyagolhatóvá vált.

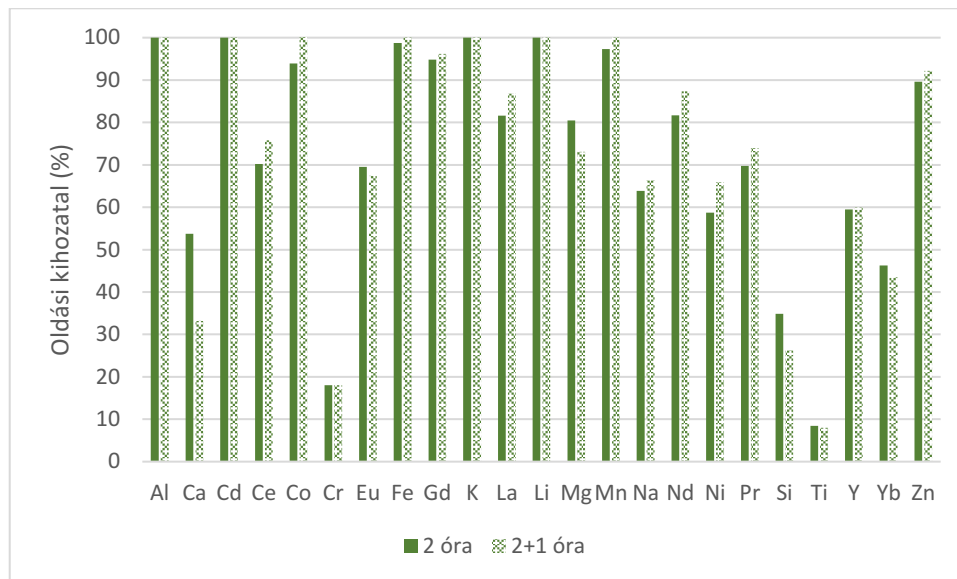


5.2.6. ábra: 2 órás és a 2+1 óra rázógépes tartózkodási idejű kénsavas kioldás eredményei

Az oldás hatékonyságának kiértékeléséhez a kihozatal értékeket kell meghatározni. Az 5.2.7. ábrán a 2 órás és 2+1 órás kioldás kihozatalait láthatjuk %-ban a feladás átlagos koncentráció értékeire vonatkoztatva, vagyis azt, hogy a kénsavas kioldás során a komponensek hány százaléka került a folyadék fázisba. Megjegyzendő, hogy egyes elemek (Al, Cd, Fe, K, Li) esetén több mint 100% volt a számított kihozatal, ami természetesen nem lehetséges, az ábrán ezekben az esetekben is 100%-nak vettem a kioldást. Ezek a hibás értékek jelenlegi tudásom szerint elemzési/mintavételezési hibának tudhatók be.

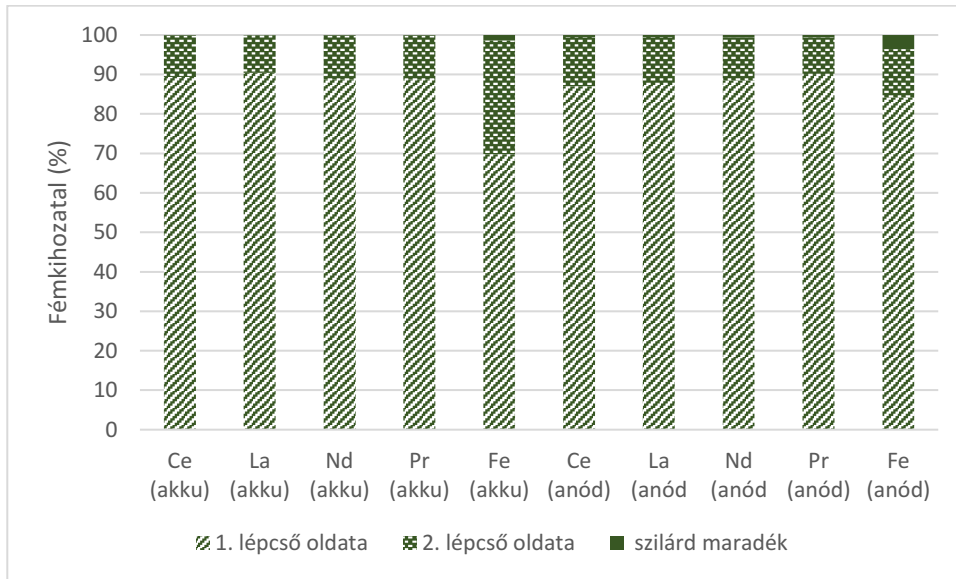
A fentebb említett elemeken kívül a Co, Gd, La, Mn, Nd és Zn is 80 % feletti kihozattal oldódott, azonban néhány, a kritikus elemek közé sorolt fém vonatkozásában lehetne még tovább javítani az oldás hatékonyságát. Ezt egyrészt a szemcseméret csökkentése segítheti, másrészt pedig a koncentráció gradiens állandó értéken tartása, vagyis a többlépcsős kioldás. Az extrém alacsony (20 % alatti) kihozattal azok a fémek produkáltak,

amelyek 1mg/l alatti koncentrációban voltak mérhetőek az oldatban, ezek a Cr és a Ti, vélhetően ezek oldódása az adott rendszerben eleve gátolt.



5.2.7. ábra: A 2 órás és 2+1 órás kioldás kihozatalai %-ban

A kétlépcsős kioldási kísérleteknél a kutatás koncepciója az volt, hogy amellett, hogy a kevésbé sikeresen kioldott RFF-ek, mint a Ce, Eu, Nd, Yb oldatbeli kihozatalát növeljük, próbáljuk meg a RFF-ek mellől első lépcsőben a közönséges fémeket -amelyek a későbbi oldatkezelést zavarják- eltávolítani. A jobb hatékonyság eléréséhez kisebb szemcseméretű frakciót választottam alapul. Ennek megfelelően először 1M-os kénsavval történt az oldás, majd a szilárd maradékot oldottam be 2M-os kénsavban. Az elgondolás a szelektivitás vonatkozásában nem hozott eredményt, ugyanis már első lépcsőben 90% körüli kihozatal értékek adódtak a legtöbb elem vonatkozásában, második lépcsőben pedig a maradék is kioldódott. E tekintetben, ahogyan azt a 5.2.8. ábra mutatja, nem volt jelentős különbség a mechanikai előkészítésen átesett mintából 0,5mm-nél leválasztott és a kézzel szeparált anód anyag esetén elért eredmények között sem, megállapítható tehát, hogy az anód kézi szeparálása amellett, hogy nem léptéknövelhető megoldás, nem is éri meg a befektetett munkát.



5.2.8. ábra: Fémkihozatal értékek megoszlása a kétlépcsős kioldás fázisaiban

Továbbiakban az itt előállított oldatok oldatkezelésére fókuszáltam, a vizsgálataim alapján az itt kapott oldatok szolgáltak.

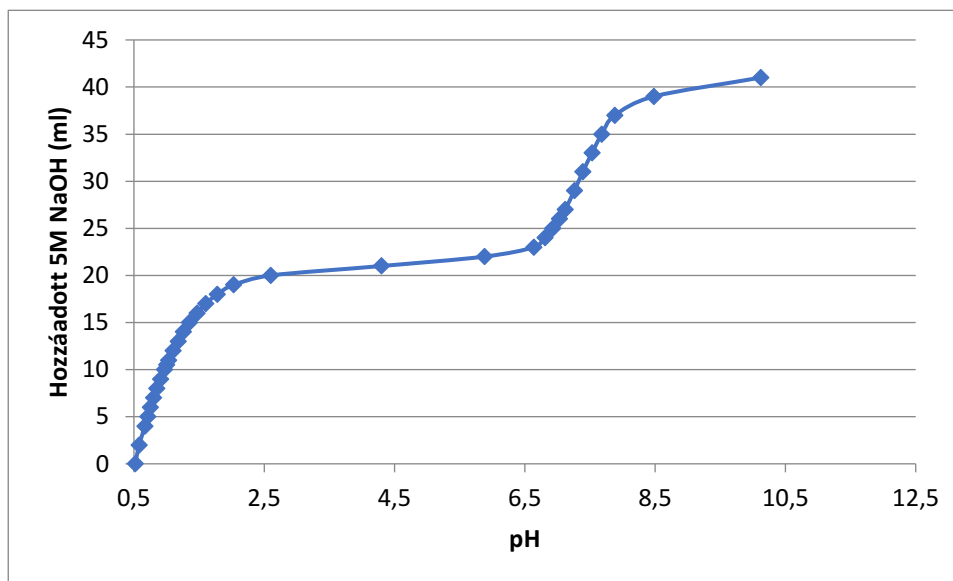
#### 5.2.4. NiMH akkumulátor oldatkezelési kísérletei

Vizsgáltam a kénsavas kioldási kísérletek során előállított pregnáns oldatból NaOH-dal történő precipitáció során a ritkaföldfémek kicsapódásának optimális pH értékét, illetve az egyéb fémek szelektív kicsapódásának lehetőségét. A kísérletek során Arex Heating Magnetic Stirrer mágneses keverőt alkalmaztam a folyamatos keverés biztosítására, a pH mérést pedig Mettler Toledo Seven Easy típusú pH-mérővel végeztem. A csapadékos oldatot vákuum-berendezésben, 0,45µm-es szűrőn át szűrtem. A szűrletből vett minta kémiai elemzése ezúttal is az MTA TTK AKI laboratóriumában történt, mint ahogyan bizonyos esetekben a csapadék vizsgálata is.

##### 5.2.4.1. A 2,5mm alatti NiMH akkumulátor mintából származó pregnáns oldattal végzett kicsapódási előkísérletek

A kicsapódási kísérletek előtt meghatároztam a 2,5mm alatti NiMH akkumulátor-minta kénsavas szolubilizációjából származó pregnáns oldatának titrálási görbéjét NaOH – dal, amely az alábbi, 5.2.9. ábrán látható.

A kiindulási pH értékről pH=2 értékig a pH növeléséhez relatíve sok NaOH-ra van szükség: a 100 ml oldathoz közel 20 ml 5M koncentrációjú NaOH szükséges. Ezt követően az egyenletes NaOH adagolásának hatására hirtelen ugrás következik be, ill. inflexiós pont jelenik meg a titrálási görbén. Majd a pH=6,5 értéktől - ahol nagyobb tömegben kezdenek kiválni az oldatban lévő átmeneti fémek - újra megnövekszik a NaOH fogyasztás. A titrálási görbe segítségével a kicsapási kísérleteknél elkerülhető a túladagolás. Kiviláglik, hogy érdemes 5M töménységű NaOH-ot alkalmazni, amennyiben a görbe exponenciálisan növekvő szakaszában lévő pH érték beállítása a cél. Amennyiben pH =2...6,5 érték között van a megcélzott pH, ezen a szakaszon kisebb töménységű NaOH oldattal lehet a pontos pH értéket könnyen beállítani. Másrészt, a görbe lefutása, az inflexiós pontjai is nagyon informatívak. Az első inflexiós pont pH=2 közelében látható, amely a RFF-ek kicsapódásának a végét fémjelzi. Ezt követően a következő inflexiós pont azt jelöli, hogy hol indul meg a vas és átmeneti fémek (cink és nikkelt) kicsapódása, a pH=6,5 érték körül. A harmadik inflexiós pontot pH=8,5 közelében figyelhetjük meg, amely előre mutathatja egyrészt az előbbi fémek tömeges kicsapódásának a végét, másrészt bizonyos fémek, pl. kadmium, kobalt kicsapódásának a pH-ját.



5.2.9. ábra: A NiMH akkumulátor kénsavas szolubilizációjából származó 100ml oldathoz adagolt 5M NaOH mennyisége és az elért pH érték közötti összefüggés

A mérésekhez 2-szeresre hígított anyaidatot használtam tekintettel arra, hogy az oldat magas fémkoncentrációja miatt abban már néhány óra elteltével is a szilárd fázis spontán kiválása figyelhető meg. Ez a kivált szilárd fázis kémiai analízisre került, mely szerint nagy koncentrációban tartalmazza a ritkaföldfémeket, de kisebb mennyiségben az

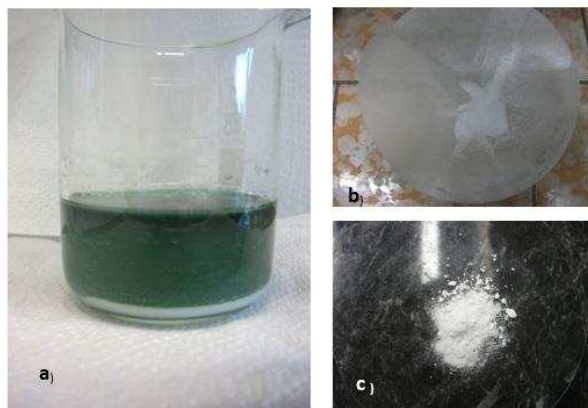
egyéb fémek is megjelennek benne (lásd 5.2.1. táblázat). Feltehetőleg a ritkaföldfém-szulfátok az alkálifém-szulfáttal alkotott kettős sói váltak ki, melyek oldhatósága viszonylag kicsi. Hígítással a szilárd fázis kiválása megakadályozható, illetve a már kivált csapadék néhány óra alatt folyamatos keveréssel visszaoldható.

5.2.1. táblázat: Kénsavas oldatból spontán kivált kristály-összetétel adatai (500 mg/kg-nál nagyobb mennyiségben jelenlévő fémek)

	Koncentráció (mg/kg)		Koncentráció (mg/kg)
As	1100	K	41900
Ce	76100	La	190000
Co	881	Na	34500
Fe	610	Nd	26600
Ga	3010	Ni	8660
Ge	3890	Pr	14600
Gd	961	Sm	2720

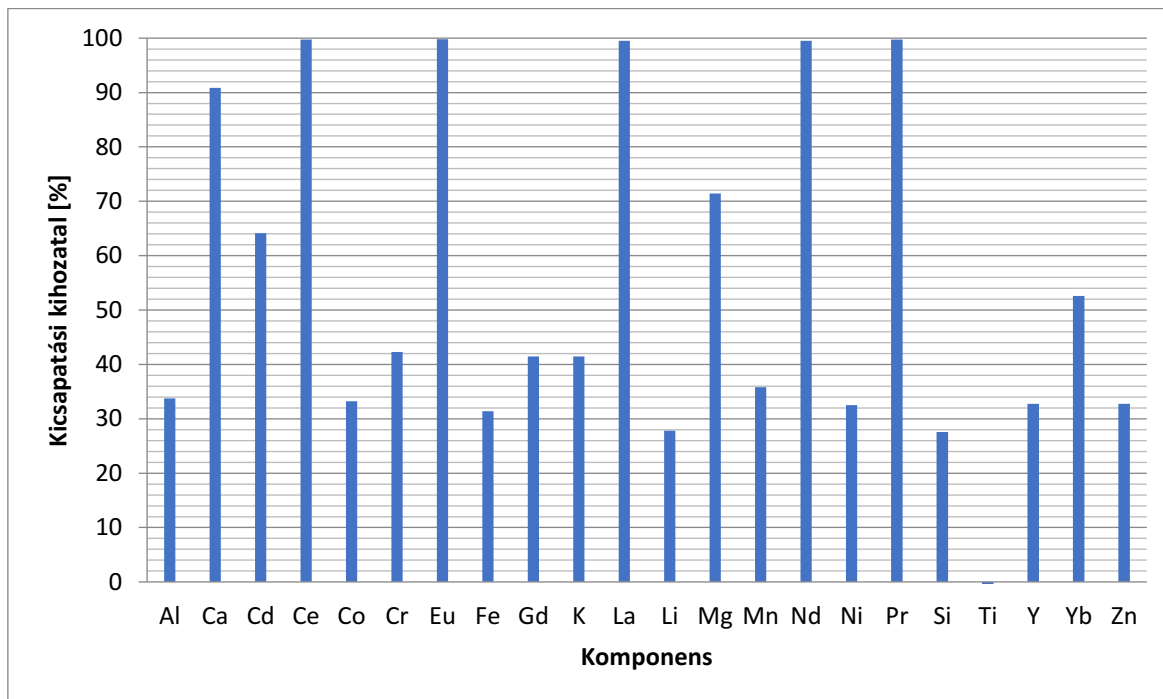
#### 5.2.4.2. A 2+1 órás kioldás során kapott oldat kicsapatási kísérlete és annak eredményei

A 2+1 órás tartózkodási idejű kénsavas kioldást követően leválasztott oldatokból, 5 mólos NaOH adagolásával történt a ritkaföldfémek csapadék formájában való kinyerése. A ritkaföldfémek kicsapatásának vizsgálata során 50 ml kiindulási oldat, eredeti 0,2pH értékének növelése történt lassú keverés és 5M NaOH oldat adagolása mellett 1,15-es pH értékig. A precipitálás során fehér, jól ülepedő csapadék keletkezett, ami már 1ml NaOH hozzáadása után megjelent (5.2.10.ábra). Az oldatkezelési kísérlet során a keletkező csapadék mennyisége 1,59 g volt 50 ml oldatból, 13,8 ml 5M-os NaOH adagolásával.



5.2.10. ábra a) A kicsapatás után az üvegpohárban leülepedett fehér csapadék , b) Szűrés utáni nedves csapadék, c) Szárítás utáni fehér csapadék

Az alábbi, 5.2.11. ábra azt mutatja meg, hogy a 2+1 órás kénsavas kioldás után, a beoldódott komponensek hány százaléka csapódott ki a NaOH adagolásának köszönhetően, 1,15pH értéken. A beadagolt NaOH sztöchiometriai számítások alapján bőségében volt.



5.2.11. ábra: A 2+1 órás kénsavas kioldás oldatán végzett NaOH-os kicsapattás kihozatalai

Jól látható, hogy 5 elem esetén is, amik ritkaföldfémek, a csapadékban való kiejtés szinte 100 %-os volt. Ezek a komponensek: cérium (Ce), eurórium (Eu), lantán (La), neodímium (Nd), praeodímium (Pr). Ez pozitív, hiszen a cél a ritkaföldfémek kinyerése volt. Azonban a többi ritkaföldfém csapadékban való kiejtésének eredménye csak 50% (Yb), 40 % (Gd) és 30% (Y). Az egyéb fémek közül a kalcium csapódott ki a legnagyobb arányban, körülbelül a beoldódott mennyiség 90%-a. Ezt követi a kadmium és magnézium, majd pedig többi fém (Al, Co, Cr, Fe, K, Li, Mn, Ni, Si, Zn), melyeknek körülbelül a 30-40%-a csapódott ki. A titán esetén az elemzési adatok alapján nem lehet csapadékképződésről beszélni.

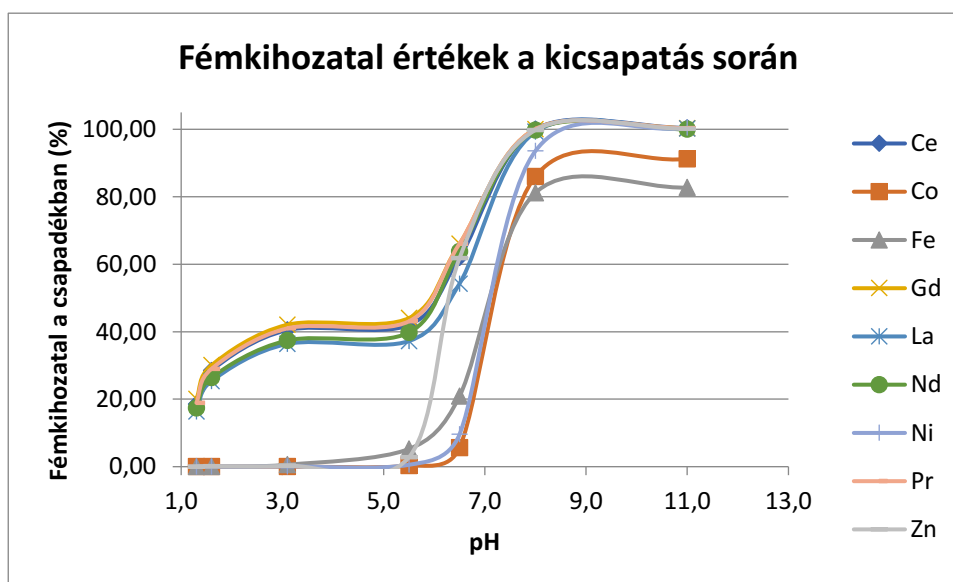
#### 5.2.4.3. Nagymintán végzett kicsapattási kísérletek és azok eredményei

A kutatás során készült mechanikai előkészítésen átesett, 2,5mm alatti szemcseméretű nagymintából is készült kénsavas oldat, mely az alapjául szolgált a szubszekvenciális kicsapattási kísérletnek, melyben azt vizsgáltam, lehetséges-e NaOH-al



szelektíven kicsapatni a közönséges fémeket a RFF-től. A titrálási görbe alapján meghatározott pH értékeknél szűrtem a szuszpenziót és a szűrletnek emeltem a pH értékét további NaOH adagolással. A vizsgált pH tartomány az 1,3 és a 11,0 közötti volt. A leszűrt csapadékokat de-ionizált vízzel való átmosását és szárítását követően elemezték. Mivel ennél a vizsgálatnál a pH stabilizálódására viszonylag rövid idő állt rendelkezésre, kontroll vizsgálatot is végeztem, mely során pH=1,35-ös értéket állítottam be 5 M-os NaOH-dal, a kivált csapadékot viszont csak 72 óra elteltével szűrtem le.

Az ábrán az egyes pH értéken nyert csapadékokban mért fémmennyiség összegzésével kapott fémkihozatal alakulását mutatom be. Az egyes kicsapatási lépésekben kinyert fémtartalmat pedig a 7. sz. melléklet tartalmazza. Látható, hogy a pH 1,3 és 1,6 értéken a ritkaföldfémeknek csupán 20-30%-a csapódott ki, a nagyobb mennyiségben a pH=6-8 értéken kerültek át a leválasztott szilárd fázisba. Ennek az egyik oka lehet az, hogy a ritkaföldfémek kicsapatásához nem volt elegendő idő az alacsony pH-n, így azok csak a magasabb pH-n, időbeli lemaradással kerültek leválasztásra. Másrészt, ezt okozhatta az oldatban nagy mennyiségben jelenlévő egyéb kation is, a különböző fémionok kölcsönhatásának eredményeképpen, ugyanis a kicsapódás pH értéke eltérhet a szakirodalomból ismertétől (Hartinger 1994). Látható továbbá, hogy a ritkaföldfémekkel az alacsony pH-n viszonylag kevés egyéb fém jelent meg a csapadékban, tehát bár az RFF kihozatal alacsony volt, a csapadék tulajdonképpen szennyezőktől mentesnek minősíthető.



5.2.12. ábra: Fémkihozatali értékek a szub-szekvenciális kicsapatási kísérlet eredményei alapján

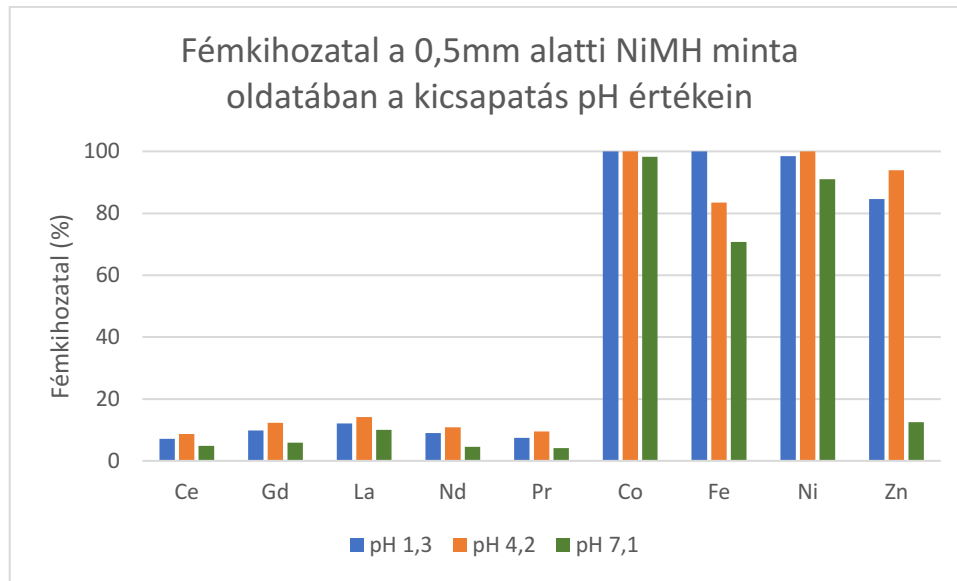
Amennyiben az alacsony, a RFF-ek kicsapódását célzó pH érték beállítását követően 72 óra után történt meg a fázisszétválasztás, hasonló értékek adódtak, mint az 5.2.4.1. fejezetben leírt első kísérletnél, ahol több óra alatt folyt a pH beállítása. A cérium 90,6%-a, míg a lantán 87%-a csapódott ki, valamint a többi ritkaföldfém is 90% körüli mennyiségben került át a szilárd fázisba, kivéve az ittriumot és az itterbiumot. Az eredmények alapján azonban ezúttal is nagy mennyiségben kivált a cink (34,19%) és nikkel (27,82%), valamint a vas (27,78%).

Látható tehát, hogy a ritkaföldfémek kicsapása kinetikai folyamat, abban a kicsapószer mennyiségén túlmenően a tartózkodási időnek is nagy szerepe van. A <2,5mm alatti frakcióval végzett kicsapási kísérletek alapján a lassú keverés mellett, kis adagokban történő NaOH adagolását követően legalább további 1 óra keverés ajánlott a RFF-ek kicsapásához, ugyanis a túl rövid tartózkodási idő a RFF-ek alacsony kihozatalát eredményezi, a túl hosszú idő azonban a csapadék tisztaságára van negatív hatással.

#### *5.2.4.4. NiMH akkumulátor kétlépcsős kioldása során kapott oldaton végzett kicsapási kísérlet - a kicsapási idő hatásának vizsgálata a RFF csapadék tisztaságára*

Az eddigi tapasztalatok alapján szükségesnek láttam további vizsgálatokat végezni a kicsapás körülményeinek, különösen a tartózkodási idő, csapadék kihozatalára és tisztaságára gyakorolt hatásának feltárása céljából. Ezúttal a kétlépcsős kioldás során a második lépcsőben előállított oldatmintákkal végeztem kicsapási kísérletet. Az eredmények értékelése úgy történt, hogy a csapadék leválasztását követően a szűrletek kerültek elemzésre, a maradék fémtartalom megállapításának céljából.

A <0,5 mm-es NiMH akkumulátor-minták szűrletei esetén 3 különböző pH-nál vizsgáltam a csapadékképződést. Ezek a következők voltak: 1,26; 4,17 és 7,06. A szűrletek elemánszintjeinek alapján megállapítottuk, hogy a RFF-ek közül a cérium 7,1, míg a lantán 12,13%-a maradt oldatban az 1,3 kicsapási pH-értéken, a kritikus elemek közül az ittrium és az itterbium viszont ezúttal szinte teljes mennyiségben az oldatban maradt, rendre 96%-ban és 82%-ban. Pozitívum volt viszont az, hogy az alapfémek közül a nikkel, a vas és a kobalt szinte egyáltalán nem, a cink is a korábbi kísérletekhez képest kisebb mennyiségben csapódott ki (15,37%) a ritkaföldfémekkel. A kísérlet eredményeit a 5.2.13. ábrán szemléltetem. Az ábrán látható az is, hogy a vizsgált 7-es pH a kísérleti körülmények mellett a vas kicsapására sem volt elegendő, a cink azonban ezen a pH-értéken már 87,5%-ban kicsapódott.



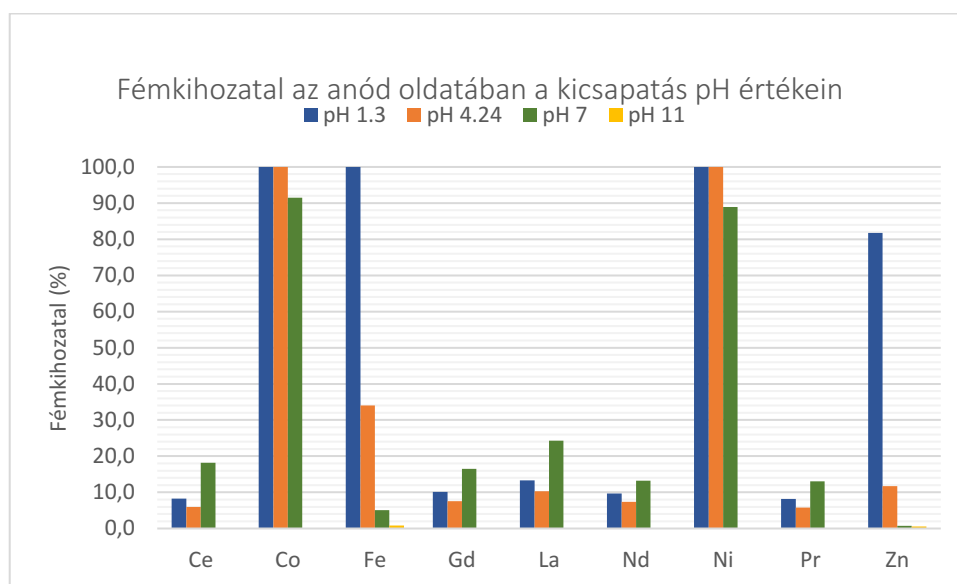
5.2.13. ábra: Kicsapást követően oldatban maradt fémek kihozatalai a 0,5mm alatti akku minta oldatából kiindulva

A kézzel szeparált anód esetén a vizsgált pH értékeken szűrt csapadékról készült fényképfelvételek az alábbi ábrán láthatóak, a szűrletek elemzése alapján kapott eredményeket pedig az 5.2.15. ábrán mutatom be.



5.2.14. ábra: Az anód kilúgzási oldataiból kiejtett csapadékok: a) pH= 1,26; b) pH=4,24; c) pH= 7; d) pH=11,05

A ritkaföldfémek tekintetében hasonló eredményeket kaptam az anód anyagból kiindulva, mint a 0,5mm alatti frakcióból eredő oldatok esetén, ezúttal is 90% körüli fémkihozatal értékek adódtak a csapadékban. Az itterbium és az ittrium valamivel nagyobb mértékben csapódott ki az 1,3-os pH értéken ezúttal, azonban nagyobb mértékben csak a magasabb, 7-11-es pH-n volt leválasztható az oldatból. A nikkel és a kobalt ez esetben is oldatban maradt az alacsony pH-értéken, a cink azonban itt is 20% körüli kihozattal szennyezi az RFF csapadékot. A vasnak az anód kioldásával előállított mintából történő kicsapatasakor a 4,24-es pH-értéken már 66%-os, 7-es pH értéken már 95%-os kihozatala volt a csapadékban. A 11-es pH értéken az oldatban 4,28mg/l-es nikkel, 2,82 alumínium és 2,28mg/l-es cinktartalmat mértek, a legtöbb fém jóval 1mg/l alatti mennyiségben volt mérhető. A minta nátrium tartalma a hozzáadott NaOH következtében természetesen magas (37,9 g/l).



5.2.15. ábra: Oldatban való fémkihozatalok az anód kénsavas oldatából végzett kicsapátási kísérletek során

Ezt követően a RFF kicsapódás kinetikai jellegének vizsgálata érdekében végeztem további vizsgálatot a 0,5mm alatti akku mintából nyert kénsavas oldaton, 1,05-ös pH értéken, a minél tisztább csapadék vizsgálata céljából. Ezúttal négy lombikban, azonos körülmények között végeztem a kísérletet. A különbséget a kicsapátási kísérleteknél az egyensúlyi pH érték beállítását követően a fázisszétválasztást megelőző tartózkodási idő jelentette. Az első mintát az egyensúly beállta után rögtön, a következő mintát további egy óra tartózkodási idő elteltével, a következőt további négy óra tartózkodási idő elteltével, míg

az utolsó mintát csak további 22 óra elteltével szűrtem le. Elemzésre a kiszárított csapadékok kerültek. A szűrlet elemzési adatai alapján hasonló eredményeket kaptam, mint az előző kísérletnél, tehát az alacsonyabb (1,05) pH érték ellenére a cink 34,1%-ban, a fent felsorolt egyéb fémek itt is 25-30 %-ban kicsapódtak, tehát szennyezték a RFF csapadékot.

5.2.2. táblázat: Az RFF csapadékok fémtartalma a kicsapítás 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 táblázatból látható, hogy a kicsapítás idejének növelésével a kicsapódott fémek mennyisége is nőtt. A csapadék tömege is természetesen nőtt, 0 időtartamhoz tartozó csapadék tömege 16,12g, míg a 22 óra elteltével leszűrt csapadék már 18,06g volt. 4 óra elteltével, míg a RFF-ek mennyisége a csapadékban jelentősen nem változott, vagy kissé növekedett, az 1 óráshoz képest, addig a többi fém mennyisége csökkent a csapadékban. Amennyiben tovább növeltem a kicsapítás idejét 22 órára, a RFF-ek mennyisége tovább növekedett, de ekkor már újra növekedésnek indult a csapadékban az egyéb, ez esetben szennyező fémek mennyisége is, különösen igaz ez a Co, Ni, Fe és Zn-re. Ez alapján a kísérlet alapján érdemes a korábban jónak ítélt 1 órás tartózkodási időt tovább növelni 4 órára, így tisztább csapadékot nyerhetünk. Megállapítható tehát, hogy a precipitálás, különösképpen a szub-szekvenciális precipitálás kinetikai folyamat.

#### 5.2.5. NiMH akkumulátoron végzett kísérletek eredményeinek összefoglalása

A kémiai kioldási kísérletek eredményei alapján a kénsavas kioldás alkalmas a kritikus elemek, különösképpen a ritkaföldfémek kinyerésére a NiMH akkumulátorból, a fémkihozatal az oldatban túlnyomórészt közel 100%-os volt. Az általunk tesztelt kétlépcsős kioldás szobahőmérsékleten nem alkalmas a ritkaföldfémek szelektív kioldására.

Bebizonyosodott, hogy sem a kémiai kioldás, sem az oldatkezelés szempontjából nincs különösebb jelentősége az anód kézi szeparálásának, tekintettel arra, hogy a fémkihozatal értékek a mechanikai úton előkészített NiMH akkumulátor minta és a kézzel szeparált anód minta esetén nagyon hasonlóak voltak. A magas nikkeltartalom miatt a heves reakciókörülmények (gázképződés, hőmérséklet növekedés) az anód mintánál is fennállnak,

így ezen megfontolásból sem javasolt az anód kézi szeparálása. A mechanikai előkészítésnek tehát rendkívül fontos és kettős szerepe van. Egyrészt ezen hulladék eredeti tömegének 30%-a így kikerül a kémiai kioldási lépcsőből. Ezen kívül, leválasztásra kerülő komponensek egy része, különösen a fólia, rontaná az oldás hatékonyságát, mivel csökkentené az oldószer elektród anyaghoz való hozzáférhetőségét, tehát a diffúziót lassítaná, másfelől pedig az oldat viszkozitását is növelné, amely nem előnyös. A vas 22%-a kerül leválasztásra az előkészítés során, ez a frakció bizonyosan beoldódna, eközben oldószert fogyasztva és tovább nehezítve az oldatkezelést.

Mindezek alátámasztják, hogy minden hulladékfeldolgozási technológia tervezése előtt az anyag átfogó eljárás technikai alapvizsgálata elengedhetetlen.

A mechanikai előkészítés során leválasztásra kerülő frakciók mindemellett típusuknak megfelelően hasznosíthatóak. A papír és a fólia energetikai hasznosításra kerülhet, a vas pedig anyagában hasznosítható.

A kicsapatás során NaOH –al 90% körüli RFF kihozatalt értem el. A kicsapatás körülményei, elsősorban a kicsapatás időtartama befolyásolja a RFF kihozatalát és a csapadék tisztaságát is. A kísérleteim alapján 1,3 pH értéket és lassú, legalább 1 óra időtartamú pH emelést és azt követő plusz 3 óra lassú keverést javaslok.

Megfontolandó továbbá az anyaoldatból akár néhány órát követően kivált szilárd fázis leválasztása kicsapatás előtt, ezáltal 7-8%-át az oldatba vitt RFF-nek leválaszthatjuk kettős szulfát só formában, vegyszer hozzáadása nélkül.

### 5.3. LCD panel indiumtartalmának kioldási kísérletei

#### 5.3.1. LCD kémiai kioldási kísérletek körülményei

A kísérletek alapját a CriticEl projekt keretein belül, az úgynevezett I modulban dolgozó kollégák által kidolgozott és megvalósított (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014) előkészítésen átesett hulladék LCD panel minta képezte. A szétszerelt TV készülékek képernyőjéből kezelhető méretűre vágott téglalap alakú darabokról 3perces, 225°C-on történő hőkezeléssel a polarizáló fólia leválaszthatóvá vált. Feltételeztük, és későbbi kutatásunk során igazolást is nyert az, hogy annak jelenléte gátolhatja az anyagtranszportot az oldási folyamat során (Nagy és mtsai. 2018). A fólia leválasztását követően az üveg előaprítása után a folyadékkristály eltávolítása Organizone mosószerrel végzett vizes ultrahangos mosással történt. A mosott, szárított üveg kalapácsos törőben, 5mm-es szitával került aprításra a kioldási vizsgálatokhoz alkalmasnak ítélt szemcseméretig. A további kísérletek paramétereit foglalja össze az 5.3.1. táblázat.

5.3.1. táblázat: Mechanikai úton előkészített LCD üveg mintán végzett kísérletek fontosabb paramétereit

szemcseméret	<5 mm		
kiindulási fém tartalom	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

Az így előállt minta fém tartalmának megállapítása mintavételt követően finomőrleményből ICP méréssel történt, a kioldás értékelése az így kapott, 8. sz. mellékletben bemutatott eredmények szerint valósult meg. 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 rázó gép biztosította 150 rpm sebességgel. A szilárd/folyadék arány 1:1 volt, az Erlenmeyer lombikokba 50g minta mellett 50 ml oldószer került feladásra. Az emelt hőmérsékletű kísérletek esetén a rázó gép előfűtése megtörtént. A tartózkodási idő leteltét követően

fázisszétválasztás után a folyadék mintákból ICP elemanalitikai elemzés készült MTA TTK AKI laboratóriumában induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel.

Tekintettel arra, hogy a rázógép 60°C maximális inkubálási hőmérséklettel bír, a 80°C hőmérsékletre tervezett vizsgálat elszívószekrény alatt, fűthető mágneses keverőn történt. A mérés összeállítása az 5.3.1. ábrán látható. A kioldási hőmérséklet a főzőpohárban lévő víz, mint hőközlő közeg melegítésével, ill. hőn tartásával volt biztosítva, ebben elhelyezett, mágneses keverőt tartalmazó Erlenmeyer lombik szolgált reaktorként az 1:1 szilárd/folyadék arányú kísérlethez. A tartózkodási idő az előmelegített oldószerhez az LCD hulladék hozzáadásától volt számítva, a további lépések a korábbi kísérleti elrendezésnek megfelelően történtek.



5.3.1. ábra: 80°C-on végzett kioldási vizsgálat összeállítása

### 5.3.2. Kémiai kioldási kísérletek eredményei

Az eredmények értékelése során azt tapasztaltam, hogy bizonyos esetekben az oldatban mért koncentrációértékek magasabbnak adódtak, mint amennyi a feladásból vett minta kémiai analízise szerinti teljes kioldódás esetében lehetne. Sajnos a szilárd maradék analízisére, teljes anyagmérleg felállítására sok esetben nem volt lehetőség, így nem lehet bizonyítani, hogy melyik mintavétel során történt hiba. Mindenesetre, mivel a kísérletek során nem kevés, egyenként 50g minta oldását végeztem, párhuzamos elrendezésben, az oldási jelenségek tárgyalásához az oldatban mért koncentrációkat elfogadom mérvadónak.

A trendeket jól szemlélteti, ha a 40°C-on, 55°C-on végzett vizsgálatok eredményeit összehasonlítjuk. Az 5. 3. 2. ábra arra szolgál, hogy megállapítsuk, ugyanazon koncentrációjú sósavval, kénsavval 1 óra, illetve 4 óra tartózkodási időt követően milyen oldatkonzentrációkat mértek vas és indium esetén. Az indium, mint kritikus elem

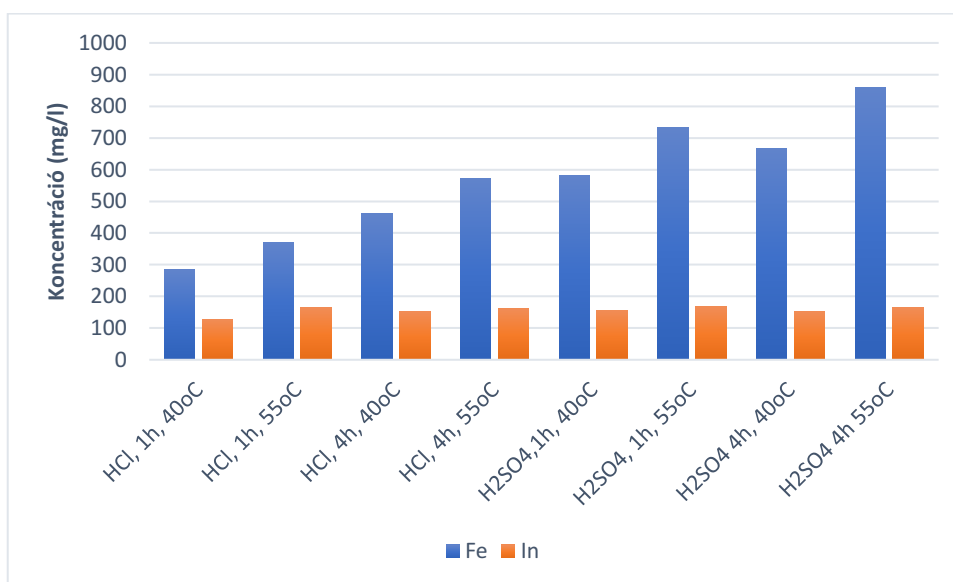


célkomponens, a vas pedig a legjellemzőbb zavaró elem az oldatokban, annál is inkább, mert az oldatkezelésnél szennyezi a terméket.

Az oszlopdigrammok alapján egyértelműen látható, hogy a 40°C-on 1 órán át végzett vizsgálatoknál a kénsav eredményezett magasabb indium kioldódást, ugyanakkor a kénsavas oldószer esetén jelentős mennyiségű vas is oldatba került. Megjegyzendő, hogy a többi kritikus elem tekintetében a két sav között jelentős különbség nem mutatkozott.

A 4 óra kioldási idővel végzett kísérletek eredményeit összehasonlítva az látható, hogy a kétféle savas oldat az indiumra nézve nagyon hasonló eredményt hozott (152,5mg/l és 152 mg/l), ugyanakkor a sósav ez esetben kisebb mértékű vas beoldódást eredményezett, amely tény szintén pozitívum.

Összességében megállapítható, hogy 40°C-on a sósav és kénsav vizsgálatánál sikerült kioldani 150 és 160 mg/l közötti koncentrációban az indiumot. Emellett másmilyen elemek is beoldódtak, például 10-20 mg/l közötti mennyiségben egyéb kritikus elemek, illetve az üveg szubsztrát elemei is kimutatásra kerültek az oldatban 100mg/l-ig. Ugyanakkor a vas koncentrációja az oldatban 282...668 mg/l között mozog. Ez problémát jelent, mivel a vas jelenléte megnehezíti a későbbi oldattisztítási fázist, mely célja minél nagyobb tisztaságú indium koncentrátum előállítás.

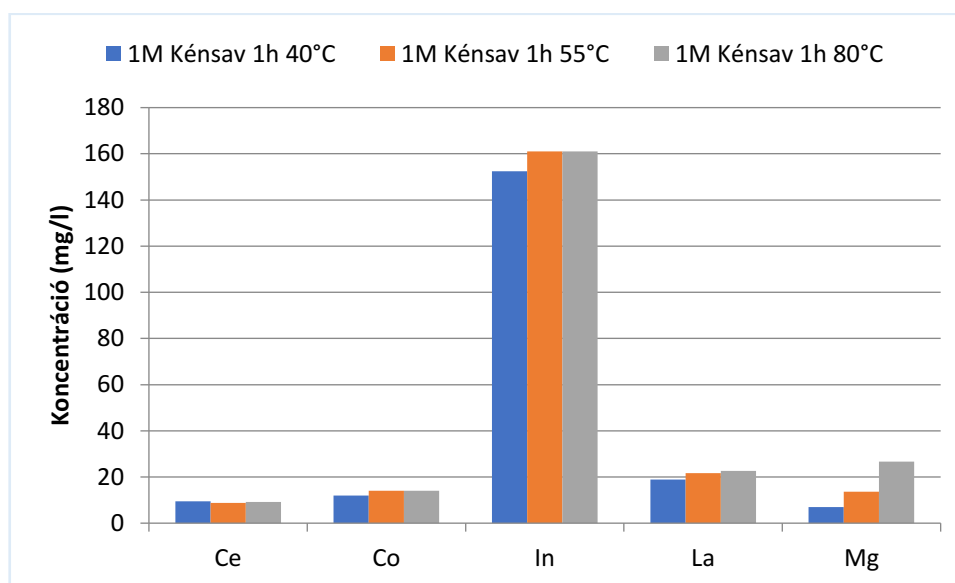


5.3.2. ábra: LCD panelen végzett kioldási kísérletek eredményeképpen kapott oldatkonzentrációk

55°C hőmérsékletnél a tartózkodási idő és a sav minősége már szinte nem játszott szerepet az indium vonatkozásában, azaz ~160 mg/l-es koncentrációban oldódik az indium minden esetben. A hőmérséklet emelése azonban a vas mennyiség növekedését eredményezte.

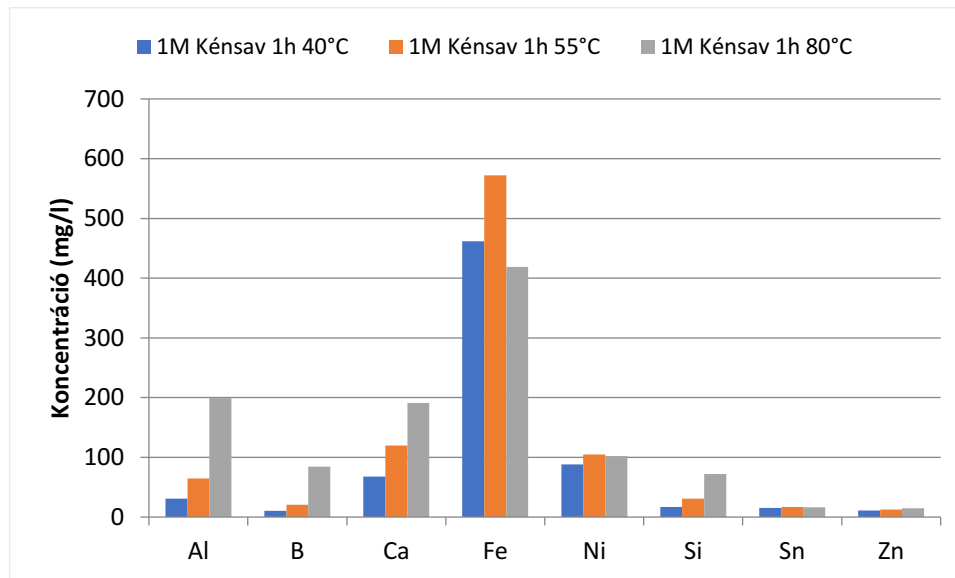
*Kénsavval 1 órán át, különböző hőmérsékleten végzett vizsgálatok összehasonlítása*

Az 5.3.3. és a 5.3.4. ábra a különböző hőmérsékleten, 40-55-80°C-on, de azonos tartózkodási idő mellett végzett, kénsavas kioldási vizsgálatok eredményeit szemlélteti. Összehasonlítva a különböző elemek kénsavval kioldott mennyiségét a hőmérséklet függvényében, azt láthatjuk, hogy az indium tekintetében a tovább növelt (80°C) hőmérséklet nem eredményezett további koncentrációnövekedést.



5.3.3. ábra: Kritikus elemek kénsavval kioldott mennyisége

Ugyanakkor a 80°C hőmérséklet jelentősen befolyásolta pl. az Al, B, Ca és Si oldatbéli koncentrációját. Az alumínium például 55°C-on 64,3mg/l-es mennyiségben oldódott, míg 80°C-on már 199mg/l-es koncentráció adódott. Szembetűnő továbbá, hogy a vas koncentrációja 80°C-os a hőmérsékleten végzett oldással alacsonyabbra adódott a 40 °C-os és 55 °C-os vizsgálatokhoz képest, a 40 °C-os kísérletnél 461mg/l volt a vas koncentráció, ami az 55 °C-os oldási hőmérséklet következtében 572mg/l-re nőtt, majd a 80°C-os kísérletknél „csak” 419mg/l-es értéket kaptunk.

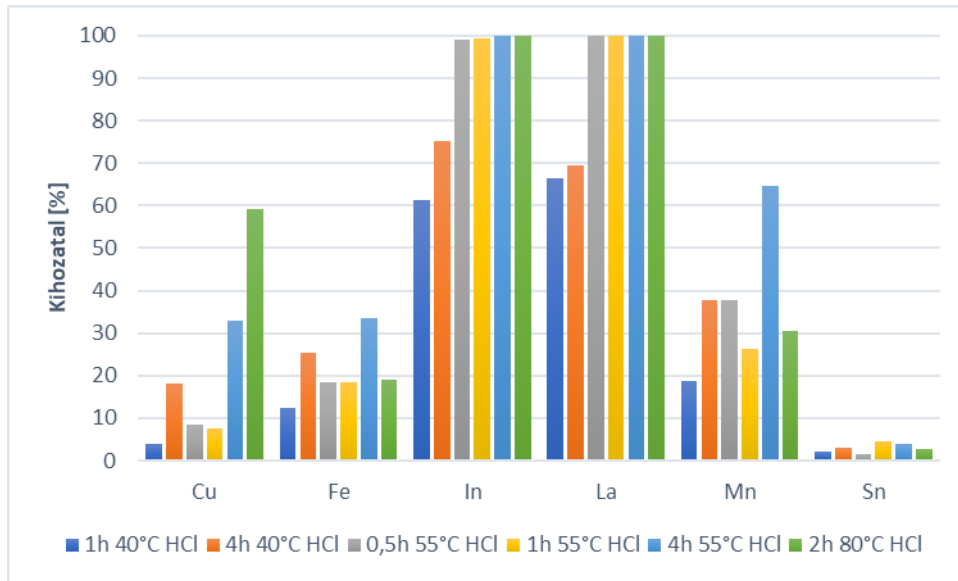


5.3.4. ábra: Különböző elemek kénsavval oldatba vitt mennyisége

#### *Savas kioldás kihozatali értékei*

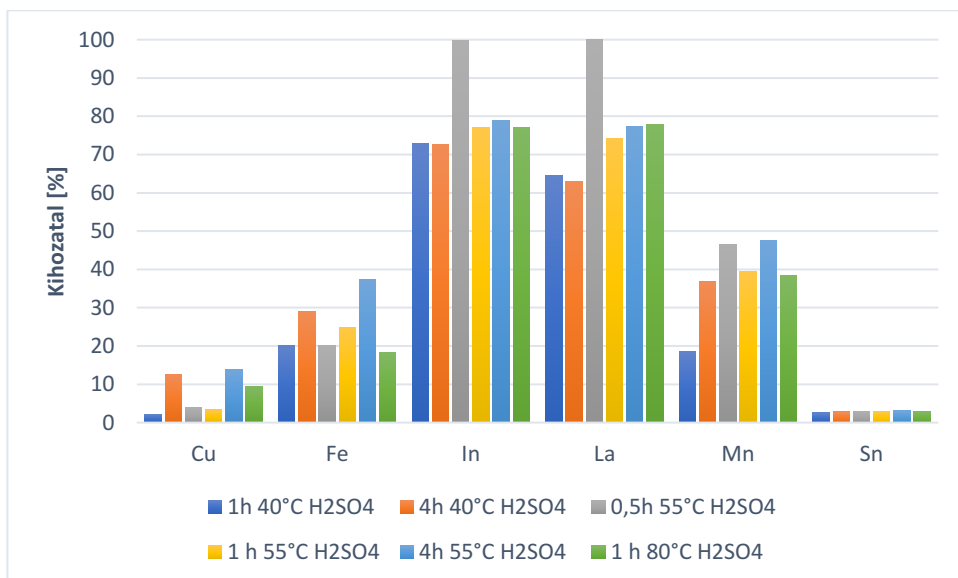
A kioldási kísérletek értékeléséhez meghatároztam néhány elem kihozatalát is. A számítás során a világos üveg és sötét üveg kémiai elemzési adataiból indultam ki, mivel a kiindulási anyagot ezek 1:1 arányú keveréke képezte.

A pregnáns oldatba átdiffundált főbb elemek kihozatal-értékének változását a hőmérséklet és tartózkodási idő függvényében a sósav esetén az 5.3.5. ábra szemlélteti, melyről leolvasható, hogy a Cu, a Fe és a Mn oldását jelentősen befolyásolta mind a hőmérséklet, mind a tartózkodási idő. Ugyanakkor az indium és lantán kihozatala szintén nőtt a hőmérséklet és a tartózkodási idő növelésével: 60-65%-ról közel 100%-ra. Az ón csak kis mértékben oldódott (<5%). Az indium, mint célkomponens tekintetében, az 55°C-os hőmérséklet alkalmazása a kioldás során szükséges a megfelelő kihozatal eléréséhez, valamint 1h tartózkodási idő elegendő, mivel az indium kihozatali értéke ez esetben már elérte a 99%-ot és a tartózkodási idő további növelése csak kismértékben fokozta a kioldódását. A hőmérséklet további emelése 80°C-ra a legtöbb elemre nézve növelte a kioldódásának mértékét, főként a Cu esetében látható ez a hatás. Mivel az indium-tartalom már 55°C-on szinte teljes mértékben a folyadék fázisba diffundált át, ezért a hőmérséklet további növelése nem indokolt. Ugyanakkor az 55°C-on 1h-án át végzett vizsgálatok esetén a Cu, Fe és Mn kihozatala alacsonyabbra adódott, mindössze 8, 18 és 26% volt, ami bizonyosan kedvező a további oldatkezelési műveletek során.



5.3.5. ábra: Sósavas kioldási kísérletek fémkihozatal értékei

Az 1M-os kénsavval végzett kísérletek eredményeit az alábbi, 5.3.6. ábra szemlélteti. Ez esetben is, a legtöbb elem esetén egyértelműen látható a hőmérséklet és a tartózkodási idő növelésének a hatása, ami a sósavas szolubilizálással szemben ambivalens. Az indium oldódása kénsavas oldatban ugyanakkor ezekre majdnem indifferens és 70- 80% alatti értéket mutat, kivéve az 55°C-on 30 percig tartó kioldás esetén, ahol szinte teljes mértékű kioldódást tapasztaltunk.



5.3.6. ábra: Kénsavas kioldási kísérletek fémkihozatal értékei

Az ön vonatkozásában látható, hogy annak kihozatala minden esetben 10% körüli értékre adódott, tehát nem változott a koncentrációja az oldatban a körülmények megváltoztatásának hatására, azaz az ön jelentős része a szilárd fázisban maradt.

### 5.3.3. 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 nem adódott. A további kísérleteket ennek az eredménynek az ismeretében terveztem meg.

A bioszolubilizálási kísérletekhez új mintaanyag beszerzése történt meg. A különböző évjáratú és típusú LCD képernyős készülékekből származó minta az előzőekben ismertetett mechanikai előkezelésen ugyancsak átesett. ICP-OES mérési eredmények szerint erre a mintára némiképp kevesebb, 128mg/kg In, 77,7mg/kg Cu és 142mg/kg Sn tartalom jellemző.

A kioldási vizsgálatok során Silverman - Lundgren (9K) tápoldatban kultivált *Acidithiobacillus* két változata, a (*Acidithiobacillus ferridurans* (Karitas) és *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Pech)) került alkalmazásra.

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, majd 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 rázógépből 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.

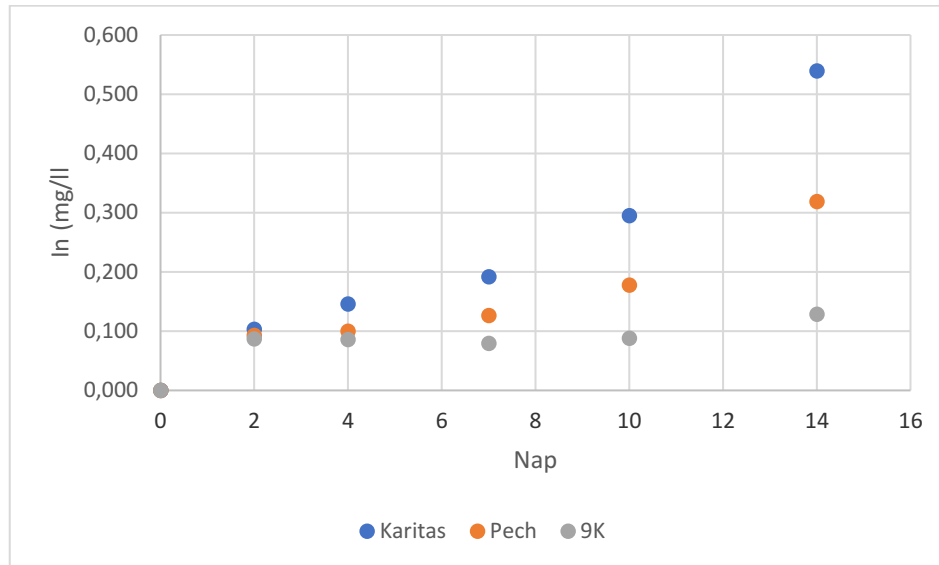
A bioszolubilizálás során a kinetikai vizsgálathoz vett oldatminták, illetve a végoldatok elemzése ICP-OES vizsgálattal történt, a folyamat során keletkező, a szilárd maradékkal együtt leválasztott csapadék elemzése egyes esetekben feltárást követően szintén ICP-vel, emellett Phenom ProX SEM készülékkel is megtörtént. Az LCD mintát tartalmazó lombikokról készült fotó látható az alábbi 5.3.7. ábrán.



5.3.7. ábra: A bioszolubilizálás 14. napján készült fotó a Karitast, Pechet és steril tápoldatot (balról jobbra) tartalmazó lombikokról

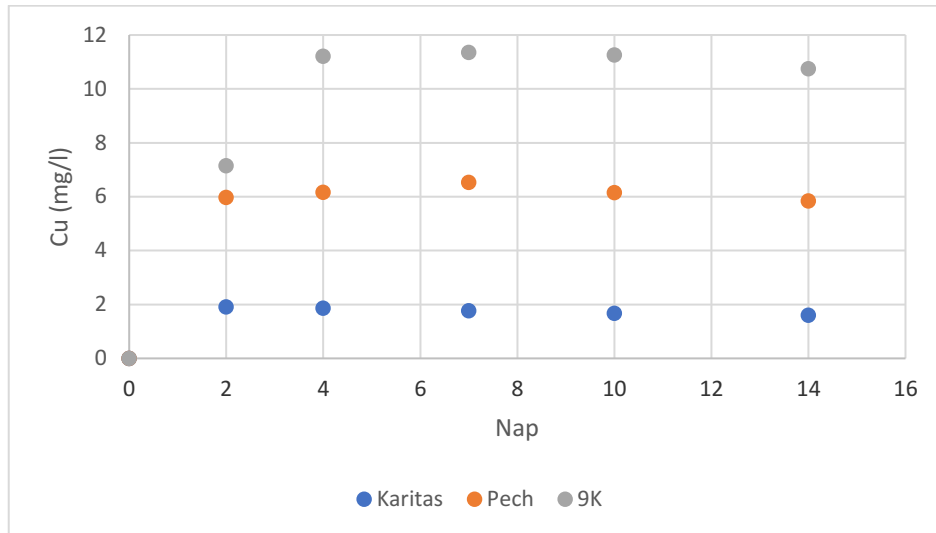
#### 5.3.4. LCD Bioszolubilizálási kísérletek eredményei

Az alábbi, 5.3.8. ábrán látható az oldatok indium koncentrációjának változása a kísérlet során. Egyértelmű különbség mutatható ki a baktériumok jelenlétében végzett kioldás és a vak (csak vas-szulfátos 9K tápoldatot tartalmazó) oldószerrel elért indium koncentrációk esetén. A két baktériumváltozat között is kimutatható különbség adódott, ugyanis a Karitas változat esetében jobb eredményt értünk el. A kísérlet végén, a 14. napon a Pech-hez képest közel kétszeres, ugyanakkor a vak oldószerhez képest, ahol tisztán kémiai kioldásról beszélhetünk, négyszeres indiumkoncentráció jellemezte a Karitas baktériummal kultivált oldatot.



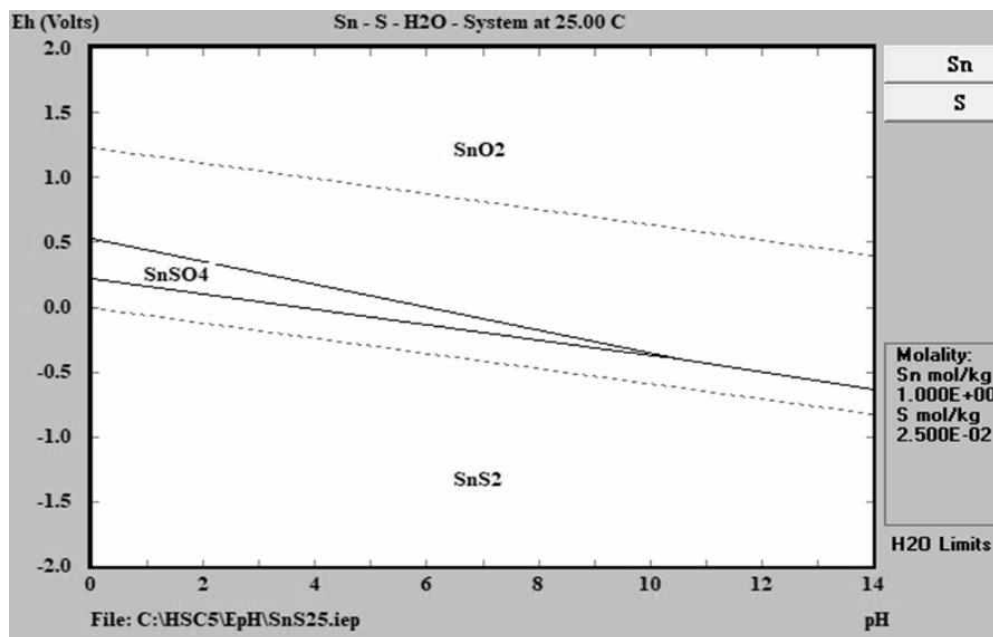
5.3.8. ábra: Oldatokban mért indium koncentráció változása a bioszolubilizálási kísérlet során

Az értékes, közönséges fémek közül a réz oldódásának eredményét mutatom be a 5.3.9. ábrán. Látható, hogy míg az indium oldódását kedvezően befolyásolta a baktériumok jelenléte, a réz esetén a tisztán kémiai, vas-szulfátos kioldás sikeresebbnek bizonyult. Tekintettel arra, hogy az oldás során az átbocsájtott anyagmennyiséget a koncentráció gradiens és a tartózkodási idő mellett a kontakt felület is befolyásolja, ez esetben feltételezhető, hogy a mintában jelenlévő réz nem elérhető a baktériumok számára, feltehetőleg amiatt, hogy az érintkezőként használt réz lakk vagy fólia védőréteggel lehet bevonva, amely egyrészt akadályozza a baktériumok megtelepedését, másrészt inhibitorként funkcionál. Érdekes összevetni a két baktérium hatékonyságát is. Míg láthattuk, hogy az indium vonatkozásában a ferridurans bizonyult sikeresebbnek, a réz esetén a ferrooxidans mutatott valamivel nagyobb kioldási képességet. Ennek a jelenségnek a magyarázatához mélyebb szintű, az értekezés témakörét meghaladó sejt anyagcsere vizsgálat volna szükséges, azonban szakirodalomból ismert, hogy az LCD kioldásakor mind vas-vezérelt, mind kén-vezérelt kioldás is lehetséges, a kultúrától függően (Xie és mtsai. 2019 ), melyek hatékonysága az indiumra nézve jelentősen eltér.



5.3.9. ábra: Oldatokban mért réz koncentráció változása a bioszolubilizálási kísérlet során

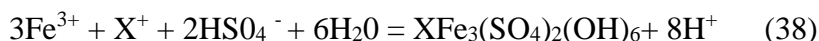
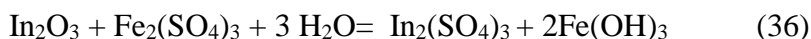
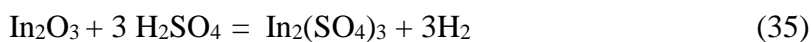
Megvizsgáltam az ón oldódását is a fent nevezett oldószerekben, azonban csekély mértékű oldódást tapasztaltam, amely kvázi nem változott idő függvényében és nem volt értékelhető különbség a vak és a baktériummal oltott oldószer esetében sem. Az ón a savas kioldási kísérleteink során sem oldódott, így a jelenségre magyarázatot keresve megvizsgáltam a rendszerre jellemző, 5.3.10. ábrán szemléltetett Pourbaix diagramot. Látható, hogy az oldatokra jellemző elektródpotenciál értéken, 0,5 Volt felett az ón-oxid fázis stabilis, tehát az ITO rétegről annak leoldódása nem is várható.



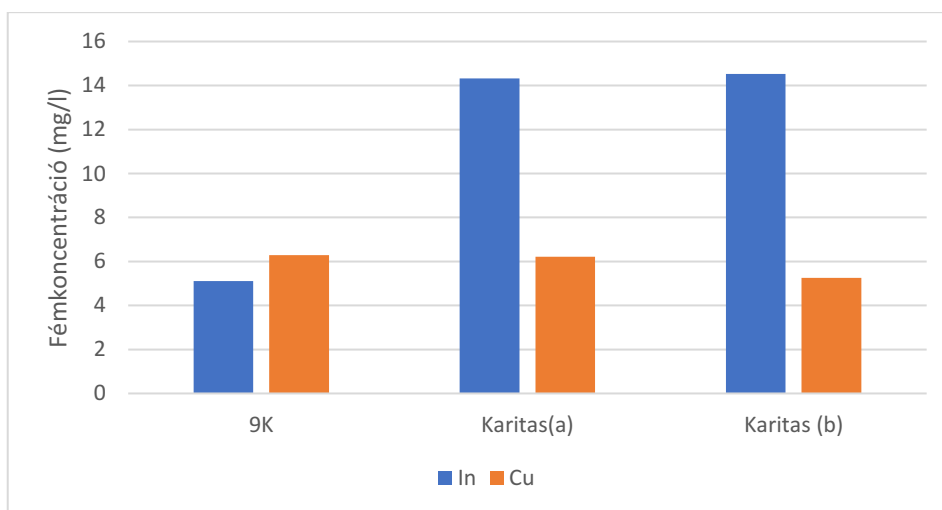
5.3.10. ábra: Pourbaix diagram ón-oxidra vonatkozóan



A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az indium bioszolubilizációja nem kontakt mechanizmusú, enzimkatalitikus redoxi reakció, hanem a baktériumok szerepe itt a Fe(III)-szulfát oldószer generálása, mely reakció kedvezőtlen melléktermék képződésével jár, azaz a jározitos csapadék képződéssel, amely befoglalja a kioldott In egy részét, amennyiben *Acidithiobacillus ferrooxidans* a kultúra az alábbi egyenletek szerint.



Az eddig bemutatott kísérletek eredményeül kapott oldatokban az indium kihozatali értékek jelentősen elmaradtak a korábbi, előkísérleteim során elértéktől, mivel ezúttal indiumra csupán 10% körüli kihozatok adódtak, szemben a korábbi 60% körüli értékkel. A következő vizsgálat során ezért az előkísérletnek megfelelő szilárd-folyadék arányt alkalmaztam (1:10), emellett azonban, felismerve a csapadékvizsgálat szükségességét, a mechanikai előkészítésen átesett 5mm alatti LCD panel mintából leválasztottam a finom por frakciót és csak az 1-5mm-es szemcsefrakció került biológizásra. Az 5.3.11. ábra tanúsága szerint az oldás hatékonysága indiumra nézve ezúttal is az előkísérletéhez hasonlóra adódott, 10 mg/l feletti indiumtartalmú oldatot eredményezve. Látható, hogy arányaiban itt is igaz, hogy az indium vonatkozásában háromszoros az oldatkoncentráció a baktériumok alkalmazása esetén a vak 9K tápoldattal összehasonlítva, ezúttal azonban a réz esetén hasonló eredmények születtek mind baktérium jelenlétében, mind nélküle.



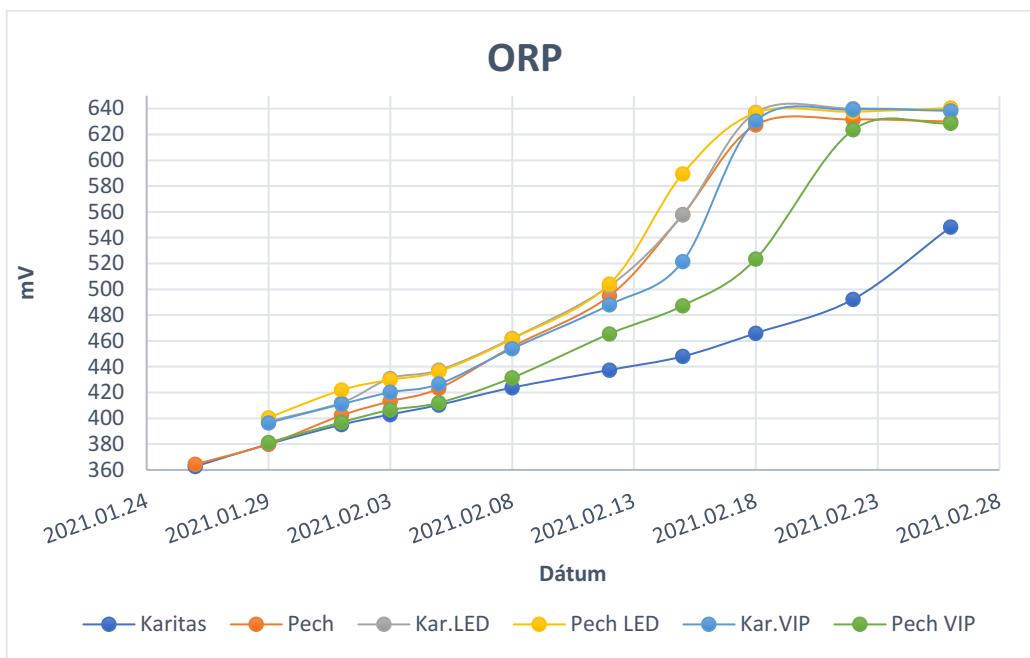
5.3.11. ábra: 1-5mm -es LCD frakció szolubilizálási kísérletei során kapott oldatokban mért fémkoncentrációk (Karitas (a) és (b) párhuzamos mérések)

A bemutatott eredmények bár ígéretesek, a reprodukálhatóságuk még nem megfelelő. A laborkísérletek során kapott eltérő indium és réz kihozatalbeli különbségekre a továbbiakban a csapadék vizsgálata során és a baktériumok átoltási sikerességében kerestem választ.

#### 5.3.5. Bioszolubilizálási kísérletek során kivált csapadék jellemzése

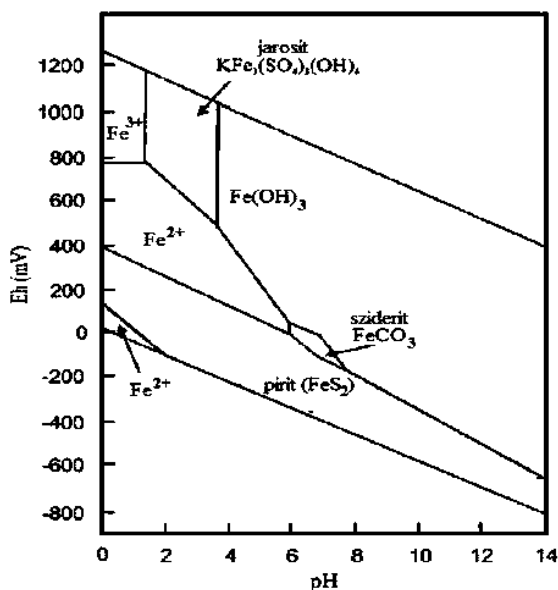
(Jin-Yan, Xiu-Xiang és Pei 2009) is beszámolt arról, hogy a *Acidithiobacillus ferrooxidans* jelenlétében a 9K tápoldatban mindenképpen keletkezik csapadék. Kísérleti úton kimutatta, hogy a csapadék keletkezésének mértéke 1.6-1.7 pH értéken tartás esetén a legminimálisabb, de ez esetben is 3.73g/l mennyiségre lehet számítani. A csapadékot  $\text{Fe}^{3+}$  hidroxí-szulfátok  $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  alkotják, ahol M-el jelölve lehet  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A Nyersanyagelőkészítési Intézetben (Bokányi és Varga 2018) korábbi bioszolubilizációs kutatása során igazolta ezt a megállapítást, és röntgenvizsgálattal kimutatta a jarozitot. A jarozit trigonális rendszerben kristályosodik, sárgásbarna színű, pikkelyes megjelenés is jellemző lehet rá. A baktériumok szaporodása során a csapadék jellemzően a második héten kezd megjelenni, ezt alátámasztja a különböző kísérletek során mért ORP (oxidációs-redukációs potenciál) változása is. Minél nagyobb az adott redoxrendszerben az oxidált ionok koncentrációja a redukálthoz képest, annál nagyobb a rendszer redoxpotenciálja. Tehát, ha csak a tápoldat fő összetevőjét nézzük, ahogy a  $\text{Fe}^{2+}$  oxidálódik, az ORP eredendően nő. A folyamat az 5.3.6. fejezetben a pH változással együtt még részletesen tárgyalásra kerül. Az alábbi ábrán Karitas és Pech baktérium kultiválása, valamint adaptálási vizsgálatok során, különböző hulladék jelenlétében mért ORP értékek láthatóak idő függvényében. 400 mV körüli értékről lassú emelkedést követően 2 hét után történik egy nagyobb kiugrás a görbéken, majd idővel az ORP érték állandósul 600 mV fölötti értéken.



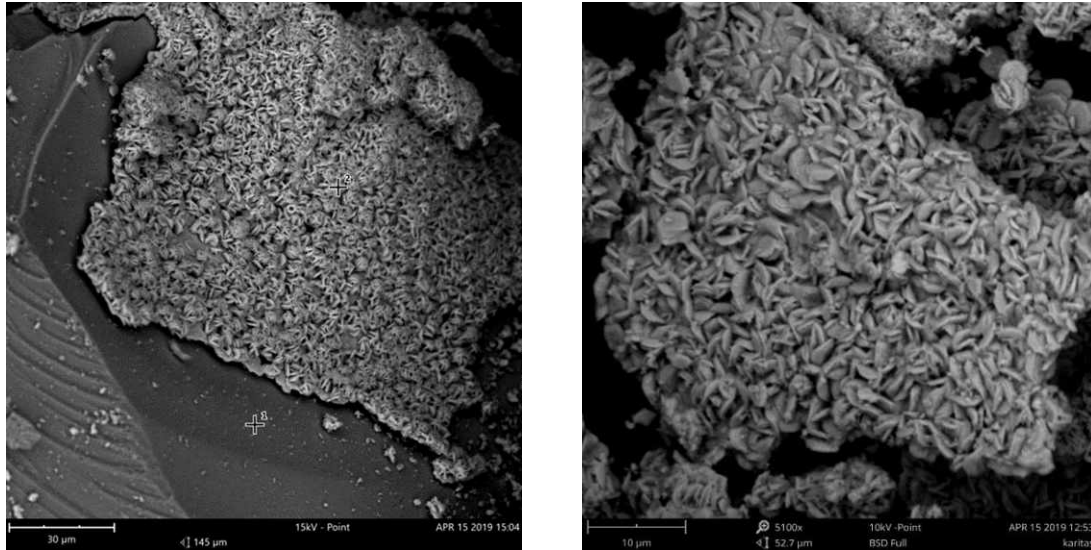
5.3.12. ábra: Karitas és Pech baktériumot tartalmazó tápoldatban mért ORP értékek alakulása az idő függvényében (LED és VIP (vörösizap) a hulladékot jelölik, amellyel az adaptálás történt)

Az 5. 3. 12. ábra adatai, valamint a tény, hogy a baktériumok szaporodása és a bioszolubilizálás 3-as alatti pH értéken történik, magyarázza az elkerülhetetlen jarozit képződést, amelyet az alábbi Pourbaix diagram is szemléltet. Látható, hogy a jarozit keletkezése ideális esetben 500 mV körül indul meg, amely egybevág az általam mértekkel.



5.3.13. ábra: Fe-S-K-C-O-H rendszer Eh-pH diagramja (Pérez-López, Nueto és Almodóvar 2007)

Az alábbi, 5.3.14. ábrán a Karitas baktérium változattal végzett bioszolubilizálási kísérlet során keletkezett csapadék mintáról készült SEM felvételeket mutatom be. A készülék adott pontban megadja a jellemző tömegkoncentrációt, amely szerint a csapadékban közel 60% a vas koncentrációja, emellett az oxigén, a kén és a kálium is kimutatható volt rendre 19%, 2,48% és 1,65%-os tömegkoncentráció értékkel.

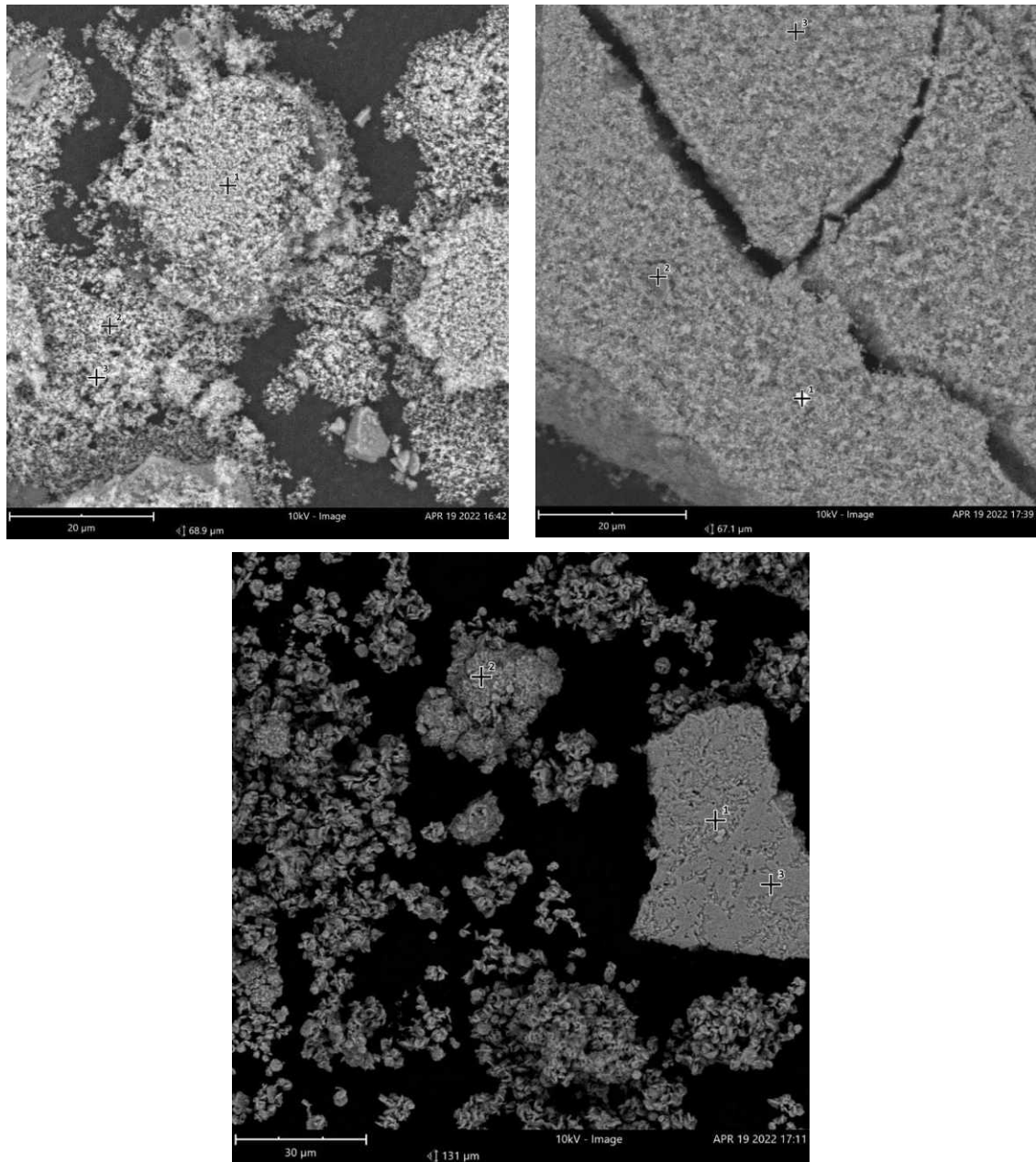


5.3.14. ábra: Phenom ProX SEM-mel készült képek Karitas baktérium esetén kivált csapadékról

A minták ebben az esetben jól kristályosodott jározitot tartalmaztak, azonban más kísérletek során keletkezett csapadék vizsgálatokor finomkristályos jározitot is találtam, lásd 5.3 15. ábra felső képei. Az LCD bioszolubilizálási kísérletekből származó csapadék vizsgálata szerint abban az esetben, amikor az LCD hulladékból indium oldódhatott ki, azt a csapadékban is detektálni tudtam. Amikor viszont csak a baktériumok kultiválása során leválasztott csapadékot vizsgáltam, egyik mérési pontnál sem találtam indiumot, jellemzően a beépülő elem ekkor a kálium volt.

5.3.2. táblázat: Phenom ProX SEM készülékkel pontból mért elemek a csapadékon

Elem	Tömeg konc (%)	Elem	Tömeg konc (%)	Elem	Tömeg konc (%)
9K +LCD		Karitas+LCD		Karitas	
Fe	45,73	Fe	41	Fe	41,55
O	34,42	O	38,95	O	40,01
S	14,51	S	14,66	S	15,75
In	5,34	In	3,7	K	2,69
		Si	1,69		



5.3.15. ábra: Csapadék vizsgálat SEM fotói, balra fent: 9K tápoldat+ LCD, jobbra fent: Karitas baktérium 9K tápoldatban +LCD; középen lent: Karitas baktérium csapadéka 9K-ból, hulladék hozzáadása nélkül

A kísérletek eredményei szerint, minél több csapadék keletkezik, annál több oldatba került fém fog annak a felületén adszorbeálódni, ami végsősoron az oldatban a kihozatalt csökkenti. ICP analitikai vizsgálattal is kimutattam, hogy ez a csapadék tartalmazza az elektronikai hulladékból származó célkomponenseket. Az 5.3.3. táblázat szerint az elért kihozatal értékek úgy alakultak, hogy például indium esetén annak 58,71%-a került és maradt oldat fázisban, míg 3,53%-a a feladás indium tartalmának a csapadékban volt leválasztható. Bár kihozatal értékekben nem mutat magas számot, megjegyzendő azonban,

hogyan a csapadék jelentős mennyiségű stronciumot is (120-150 mg/kg) befoglalt, ami további kezelését mindenképpen szükségessé teszi.

5.3.3. táblázat: 1:10 szilárd/oldószer arány mellett végzett LCD kioldási elő-kísérlet eredményei

		As	Cu	In	Mn	Sn	Sr
Kihozatal %	csapadékban	3,28	11,16	3,53	0,59	0,40	0,05
	oldatban	1,43	100*	58,71	65,62	0,08	0,09

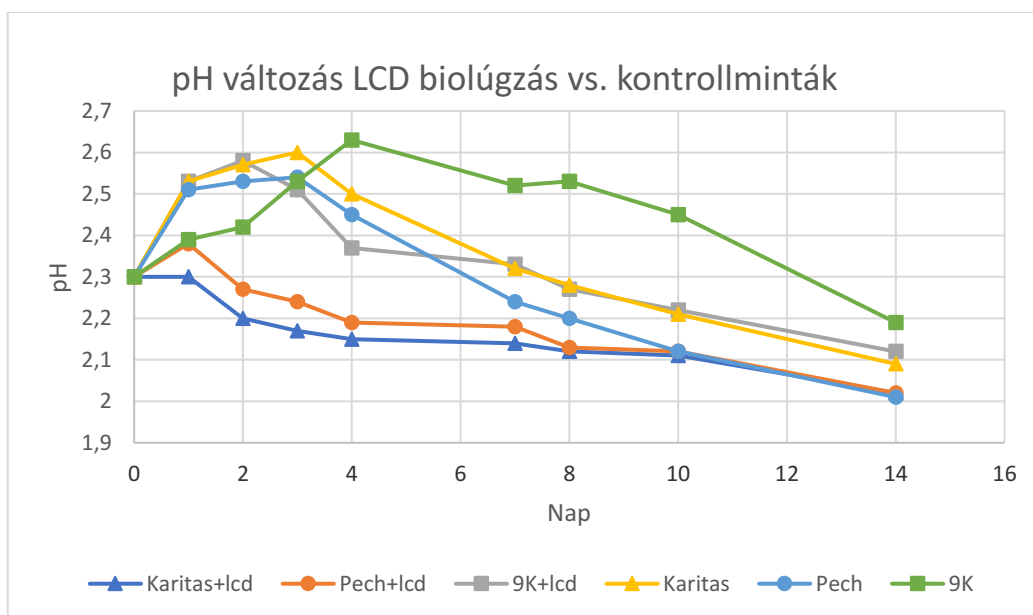
A csapadék keletkezése a bioszolubilizálás során tehát problémát okoz. Annak leválasztását meg kell oldani, ami különösen nagy feladat lehet, amennyiben finom szemcseméretű hulladékot kell kezelni. Itt is beigazolódik tehát, hogy nagy jelentősége van bármilyen technológiai kísérleteket megelőzően a teljeskörű eljárás technikai alapvizsgálatoknak. Az LCD esetén például, amennyiben az LCD paneleket kíméletes aprításnak tesszük ki, és csak a megfelelő keverhetőséghez szükséges szemcseméret eléréséig aprítunk, az oldás során kivált jározitos csapadék könnyebben elválasztható lesz az üveg szubsztrát anyagától.

#### 5.3.6. A bioszolubilizálási kísérletek során bekövetkezett pH változás

A pH érték változása biológusok során a vonatkozó szakirodalomból is jól ismert. Wang (Wang, és mtsai. 2009) tanulmánya szerint a pH értéke és a redox-potenciál tipikusan változik a tartózkodási idővel. A pH értéke az első szakaszban nő, a redox-potenciálé csökken. A második szakaszban pedig fordítva, a pH értéke csökken és a redox-potenciálé nő. A pH és redox-potenciál alakulása a kezdeti szakaszban az elektronikai hulladék lúgosságának, illetve a  $Fe^{2+}$   $Fe^{3+}$ -á való oxidációjának következménye. Az oxidációs reakció szerint a  $Fe^{2+}$   $Fe^{3+}$ -á alakul át, majd a képződő  $Fe^{3+}$  oxidálószerként hat és oxidálja a  $Cu^0$ ,  $Pb^0$  és  $Zn^0$  fémeket a  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  és  $Zn^{2+}$  fém-szulfátokká, miközben a  $Fe^{3+}$  ismét  $Fe^{2+}$ -á redukálódik. A mikroorganizmus populáció eközben nő. Tehát a pH és a redox-potenciál görbéje két szakaszra bontható. Először a fémek, mint pl. réz oldása indul meg a hulladék mintából a  $Fe^{3+}$  által, majd ennek következtében a  $Fe^{3+}$  redukálódik  $Fe^{2+}$ -é, melynek hatására a  $Fe^{2+}$  koncentráció megnő a kilúgzó oldatban. A mikroorganizmus ezt a  $Fe^{2+}$ -t energiaforrásként használja fel, amely a populáció gyors növekedéséhez vezet, ill. a  $Fe^{3+}$  újra-termelődéséhez a  $Fe^{2+}$  oxidációja révén. Ez a ciklikusság megy végbe, miközben a réz folyamatosan az oldatba kerül. A második szakaszban (2.-9. nap) a  $Fe^{3+}$  hidrolízis reakciója következik be, mely proton termelésével jár és a pH csökkenését, valamint a redox-potenciál növekedését eredményezi. Tehát, hogy ezt elkerüljük, az oldat pH-jának szabályozása, azaz

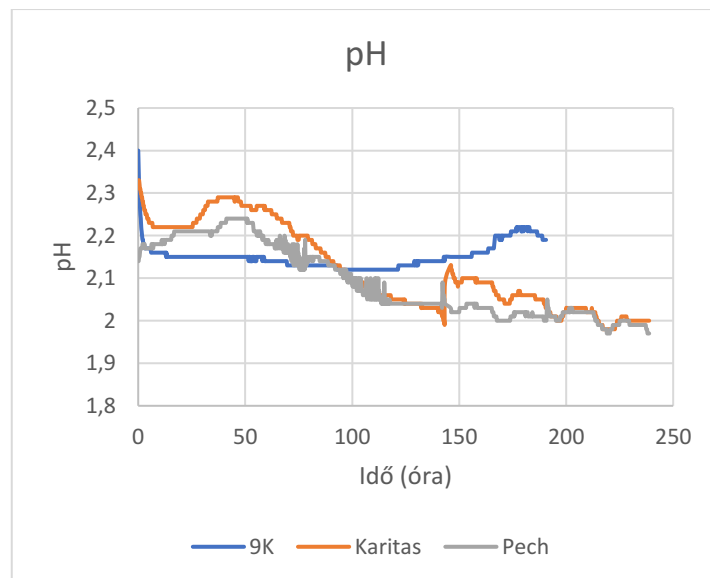
az erősen savas környezet biztosítása szükséges és fontos ahhoz, hogy a fémeket ki tudjuk oldani az elektronikai hulladékokból.

Az LCD bioszolubilizálási kísérlete során, valamint ugyanolyan körülmények mellett, de hulladék hozzáadása nélkül átoltott baktérium kultúrát tartalmazó oldatok pH érték változását az idő függvényében az alábbi, 5.3.16. ábra szemlélteti. A vizsgált *Acidithiobacillus* baktériumok szaporodása során egy kezdeti 2-3 napos adaptációs szakasz jellemző, amikor a pH növekedése figyelhető meg, ezt követően azonban a vas-szulfátos tápoldatban a pH csökkenni kezd. A kezdeti pH növekedés betudható egyrészt annak, hogy miközben a baktérium a  $\text{Fe}^{2+}$  ionokat bio-oxidálja  $\text{Fe}^{3+}$  ionokká, protont használ fel, ami a pH érték növeléséhez vezet. Majd 2-3 napos szaporodást követően a pH csökkenésnek indul, mivel akkorra a  $\text{Fe}^{3+}$  hidrolizál az oldószerben és így  $\text{H}^+$  szabadul fel. Amennyiben a hulladékot is hozzáadtuk ehhez a beoltott tápoldathoz, látható, hogy a pH érték csökkenésének megindulása időben korábban következett be, annak ellenére, hogy a hulladék eredendően lúgosító hatással van a rendszerre. Feltehetőleg a hulladék egyes összetevői bizonyosan a baktériumok számára azonnal hozzáférhető formában vannak jelen. A 9K+LCD megnevezésű, vak oldatban is pH csökkenés volt megfigyelhető, de az nem volt olyan nagymértékű. A steril 9K pH csökkenése hidrolízissel és a vas(III) jározítás kicsapódásával is magyarázható, oxigén jelenlétében. Az ábrából jól látszik, hogy mindkét baktérium változat tevékenysége végeredményben hasonló, a vak oldatnál gyorsabb és nagyobb pH csökkenést eredményezett.



5.3.16. ábra: Tipikus pH változás baktérium tápoldatban való szaporodása és elektronikai hulladék (LCD) biológus során

A pH érték változását a baktériumok szaporodásának Hamilton műszeres megfigyelése során is mértem a Hamilton sejtmonitoring rendszer pH elektródjával, automata, 12 perces leolvasási időközökkel. Az alábbi ábrán a pH változás látható a kétféle baktérium és a steril 9K tápoldat vonatkozásában. Látható, hogy egyértelmű különbség van a baktériumokat tartalmazó és a steril tápoldat között. Míg a steril táp pH-ja egy kezdeti konstans periódus után idővel emelkedni kezd, a baktériumot tartalmazó méréseknél egy kezdeti pH emelkedést követően a 3. napon megindul a pH csökkenése. Ez azzal magyarázható, hogy a baktériumok hozzájárulnak ahhoz, hogy a  $Fe^{2+}$  ionok  $Fe^{3+}$ -á oxidálódjanak, miközben a rendszer biogén kénsavat kezd termelni. A grafikonon a tüskék a karbantartások nyomai, a jározitos csapadék ezt a mérést is befolyásolta, annak eltávolítása során a szenzorral mért értékek megugrottak.



5.3.17. ábra: pH változás a kétféle baktérium szaporodása során, illetve azonos körülmények mellett steril tápoldatban folyamatos mérésből

### 5.3.7. LCD kémiai és bio-szolubilizálási kísérletek eredményeinek összefoglalása

Vizsgáltam különböző készülékekből származó mechanikailag előkészített LCD panel indiumtartalmának kioldhatóságát kémiai és biológiai úton.

Megállapítottam, hogy 1 mólos kénsav és 1 mólos sósav oldattal, 1:1 szilárd:folyadék arány mellett, 55°C-on mind az 1 mólos sósav, mind az 1 mólos kénsav alkalmas az LCD panelekből az indium 95 % -os kioldására. A hőmérséklet növelése nem hoz további növekedést az oldat indium tartalmában. Kísérleteim szerint az 1 órás kioldási idő elegendő rázógépből, 150 rpm-en végzett keverés mellett a megfelelő kioldás eléréséhez.



Biológiai kioldással a jelenlegi kísérleti fázisban csak legfeljebb 75%-os In kihozatal volt elérhető az oldatban.

Az ITO réteg indium tartalmának kinyerésében az *Acidithiobacillus* fontos szerepet játszik, ez a szerep azonban nem a redoxi reakció enzimek katalizálása, hanem a bio-oldószer generálása. A steril (csak 9K) tápoldat – noha szolubilizáló hatású – indium tekintetében lényegesen elmarad a baktériumot is tartalmazó bio-oldószer hatásától. A réz bio-szolubilizációja azonban az érintkezési felület által limitált. Az ón ITO rétegről történő kioldásához pedig eredendően nem alkalmasak az alkalmazott pH-Eh körülmények. Az *A. ferridurans* (Karitas) és *A. ferrooxidans* (Pech) hatása között kimutatható különbség van, a *ferridurans* sikeresebbnek bizonyult. *Acidithiobacillus ferridurans* baktérium alkalmazását indium, LCD panelről történő leoldása céljából nem vizsgálták még ezelőtt.

A jározit csapadék keletkezése *Acidithiobacillus* baktérium alkalmazása esetén elkerülhetetlen és egyértelműen negatív hatása van az In kioldására és oldatban maradására, mivel befoglalja a kioldott fémek egy részét. Megfontolandó ezért az *A. ferridurans* és *A. thiooxidans* keverék alkalmazásának vizsgálata a jövőben. Így, mivel ez utóbbi esetén elemi kén szolgáltatja a tápanyagot, csökkenthető lenne a keletkező csapadék, és egyúttal annak káros hatása. További kutatási irány lehet a csapadék oldási vizsgálata.

Bár a kémiai kioldás nagyon hatékony az indium kinyerésére az LCD ITO rétegeből, mégis érdemes a biológiai oldást továbbfejleszteni, tekintettel a biológusok alapvető előnyeire, így kisebb fajlagos költséggel, környezetbarát módon, a zöld kémia alapelveinek megfelelően érjük el ugyanazokat az eredményeket, mint a kémiai eljárásokkal.

#### 5.4. Baktériumok szaporodásának vizsgálata

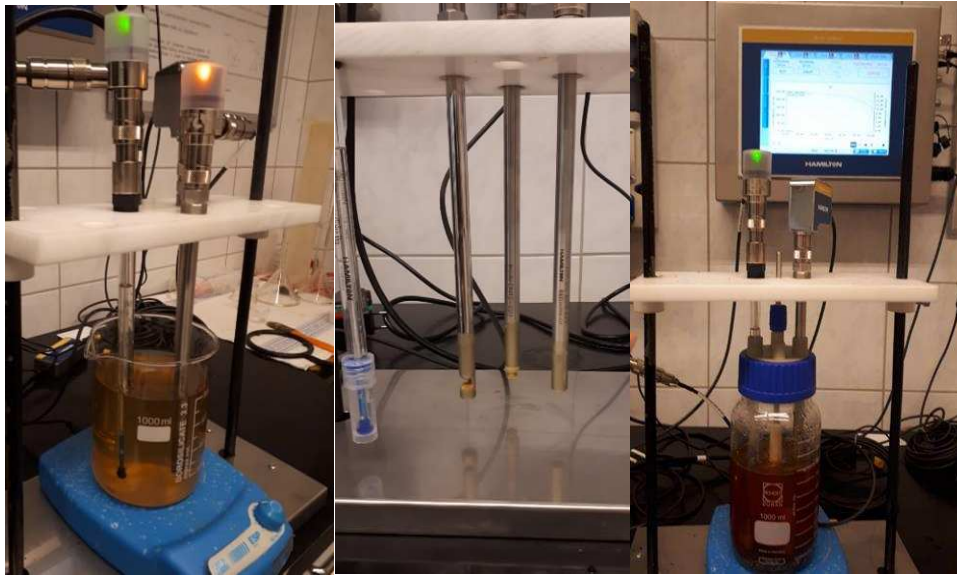
A bioszolubilizálás vizsgálatára végzett kísérletek előtt korábbi, intézeti munkák alapján meglévő tapasztalatoknak megfelelően történt a baktériumok felszaporítása, azonban arra vonatkozóan, hogy ténylegesen megtörtént-e a sejtszám növekedés, csak közvetve, pH és színváltozás alapján tudtam következtetéseket levonni. Időközben beszerzésre került Hamilton sejtmonitoring műszer és mikrobiológiai mikroszkóp lehetőséget nyitott arra, hogy valós időben figyeljem meg a szaporodást és a biológiai kísérleteket megfelelő baktérium korban kezdjem.

Kísérletet tettem a berendezés faktorálására is, amikor a logaritmusos szaporodási fázisban lévő baktériumok esetén más módszerrel meghatározott sejtszámmal kalibrálom a Hamilton szenzorai által kijelzett értékeket. A gyakorlatban ez a fázis az 5-7. nap körül, egy

legfeljebb 30 órás időintervallumot tesz ki. A faktorálásra irányuló törekvésem eddig nem hozott a gyakorlatban hasznosítható eredményt. Végeztem Bürker kamrás sejtszámlálást több ízben, de itt vagy nagyon alacsony sejtszám értékek adódtak, vagy nagyon magasak, pl.  $6 \cdot 10^{11}$  sejt/ml. Határhígítási módszerrel  $10^6$  sejt/ml nagyságrendű értékeket kaptam, amelyek már inkább megfelelnek a szakirodalom alapján várható ( $10^7$  sejt/ml) értéknek, ez a módszer azonban nem használható faktorálásra, hiszen ahhoz három, szűkebb időintervallumban vett mintából történő sejtszám meghatározása szükséges.

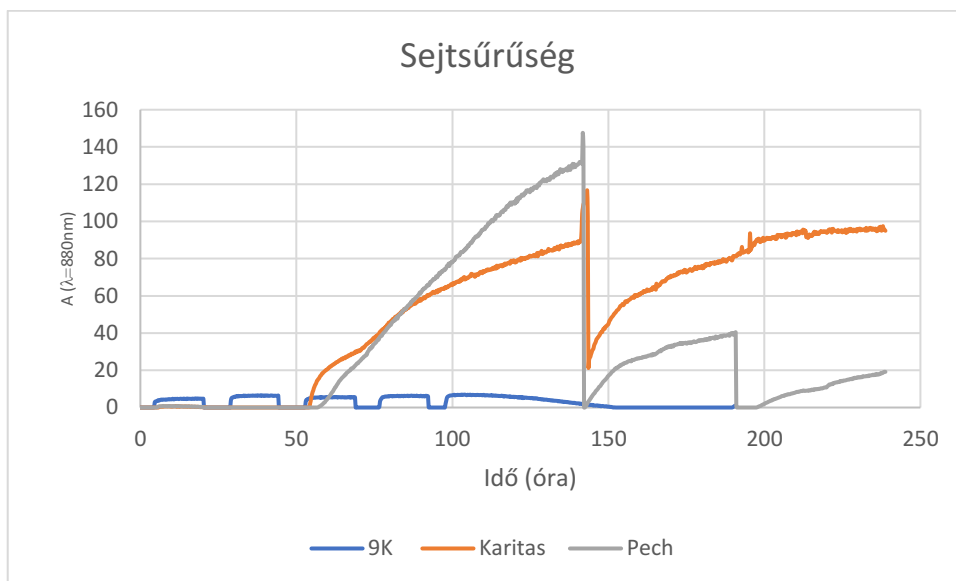
A Hamilton műszerrel végzett szaporodásvizsgálat előtt az összehasonlíthatóság érdekében az adott baktérium kétszer (heti egyszer) volt átoltva, azaz 1:9 arányban bekeverve 9K tápoldattal, majd ezt követően 400 ml térfogatú tápoldatba kerültek belemerítésre a Hamilton szenzorai. A mérés során azonban az előzőekben említett csapadék, még mágneses keverő használata mellett is, megjelenik, amely befolyásolja a mérést, ezért legalább heti 1-2-szer szükséges volt a mérőrudakat tisztítani, valamint a párolgás miatt olykor feltölteni 400ml-re filtersterilizált vízzel mérés alatt lévő baktériumos oldatot. Ezen karbantartások nyomai látszódnak a mérés grafikonjain is, „tüske” formájában. A grafikonokon a tisztításból adódó „tüskék” mellett megfigyelhetők „hullámok” is, ezek a szakaszos keverési időt jelzik. A mágneses keverés naponta 8 órát volt aktív, a kieső, statikus időben nem volt folyamatos, ezt láthatjuk a mért értékeken. A jelenség különösen jól megfigyelhető a steril 9K tápoldat vizsgálata esetén, mind a sejtsűrűség, mind a vezetőképesség diagramokon. A keverés tehát ezekre is hatással volt, azonban a hullámok kisimításával a folyamat jól nyomon követhető maradt. A Dencyte szenzor esetén azonban mind a keverés, mind a tisztítás az eredmények értékelhetetlenségét eredményezte. A statikus időszakban a Dencyte szenzor esetén növekedtek a mért értékek, a keverés bekapcsolásával, és a szenzorról a kivált csapadék eltávolításával azonban minden esetben visszaestek a mért abszorbancia mennyiségek, tisztítást követően nulla körüli értékre. A többi szenzor esetén ilyen problémát nem tapasztaltam.

Az alábbi fotókon a szenzorok láthatóak a baktériumos tápoldatba merítve működés közben, illetve tisztítást megelőzően, a rájuk kivált csapadékkal.



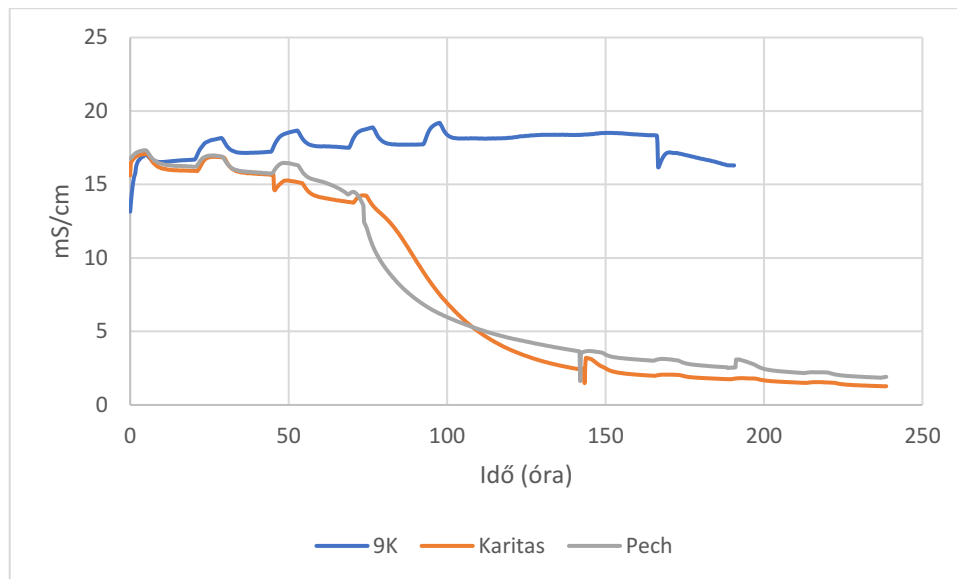
5.4.1. ábra: Hamilton szenzorok (rendre: a vizsgált oldatba merítve, tisztítás előtt és LCD hulladék jelenlétében végzett szaporodás vizsgálat során), saját fotók

Az alábbi 5.4.2. ábrán látható a Hamilton műszer Dencyte érzékelőjének adataiból szerkesztett nyers diagram. A 9K esetén látható, hogy az értékek nem emelkednek jelentősen, mindössze a keverés hiányában, a csapadék kiválása miatt a szenzor nagyobb abszorbanciát mér. A baktérium tartalmú tápoldat esetén folyamatos növekedés figyelhető meg, ami egybe is vág az Incyte szenzor által érzékelt sejtszám növekedéssel, azonban a szenzor letisztítása után hirtelen leesik a mért érték, és nem is áll vissza az eredeti szintre, csak 50 óra elteltével, vagy egyáltalán nem.



5.4.2. ábra: Dencyte szenzorral mért értékek

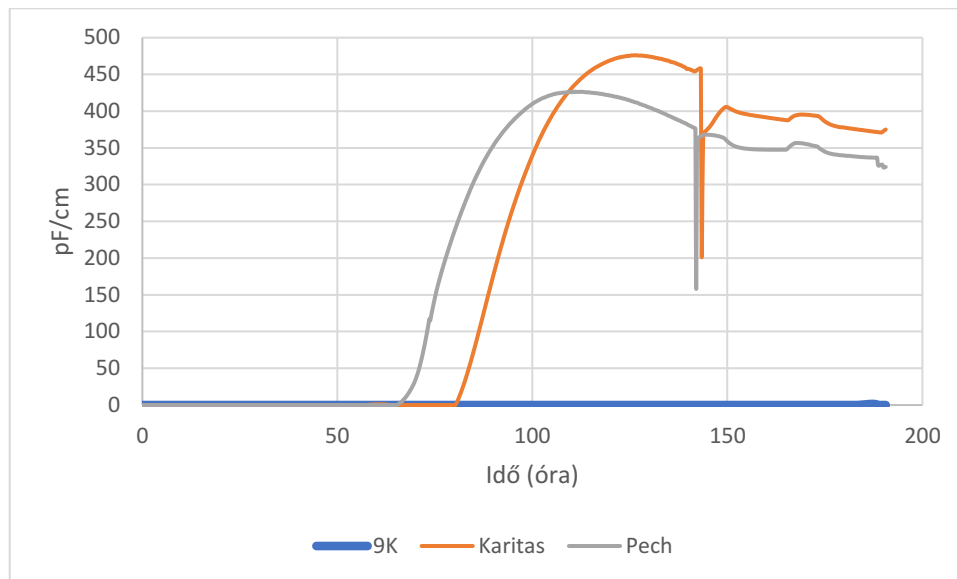
Az alábbi ábrán látható a vezetőképesség változása. Ezekről a görbékről is egyértelműen látszik, hogy steril 9K tápoldat esetén a vezetőképesség az idő elteltével nem változik, a hullámok a szakaszos keverés miatt a csapadék kiválásának a következményei. A Karitas és Pech esetén azonban a vizsgálat 3. napjától megindul a vezetőképesség csökkenése, ami összevág a pH csökkenéssel és az élő sejtszám növekedésre utaló permittivitás növekedéssel. A tisztítás hatása ezen a görbén is látszik, azonban kisimítható.



5.4.3. ábra: Vezetőképesség változása baktérium nélküli és beoltott 9K tápoldatban

Az alábbi ábrán az Incyte szenzorról nyert adatok feldolgozása látható. A steril 9K tápoldat esetén a vártan megfelelően nincs sejtszám növekedésre utaló jel. A Karitas és Pech baktérium tartalmú reaktorokban viszont a vizsgálat 3. illetve 4. napján megindul a sejtszám növekedés. A tisztítást itt is láthatjuk, tüske formájában jelentkezik a diagramon, de azt követően az értékek hamar visszaállnak közel a korábbi szintre. A csapadék sajnos elkerülhetetlen, hogy kiválik a szenzorra, de a permittivitás mérésen alapuló élő sejtszám meghatározása ezzel együtt is megbízhatónak tűnik a folyamatok nyomon követésére. Látható, hogy kb. 6-7. napon indul meg az élősejtszám csökkenés. Technológiai szempontból ez fontos információ, mert kultiválási átoltást/léptéknövelést mindenképpen ez időpontot megelőzően, még a görbe log-szakaszában, annak végén kell elvégezni, valamint a bioszolubilizálási vizsgálatot is itt célszerű megkezdeni. Normál esetben, amennyiben friss tápoldathoz jut ilyenkor a kultúra, képes tovább szaporodni, azonban a mi célunk az, hogy a hozzáadott hulladék(másodnyersanyag) szolgáljon a mikroorganizmusok számára, mint

rendelkezésre álló elektron forrás. Így amellet, hogy a keletkező biogén kénsav kioldja a fémeket a szilárd anyagból, a baktériumok tevékenysége által az oldás hatásfoka növelhető legyen.

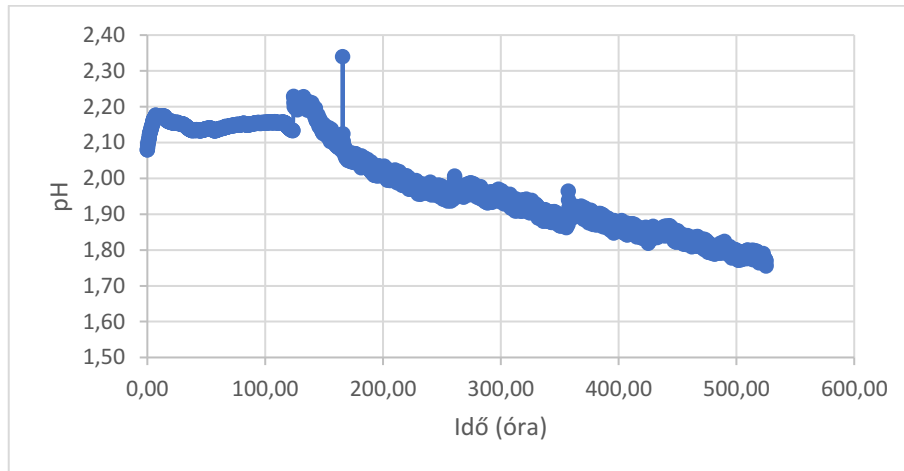


5.4.4. ábra: Incyte szenzorral mért permittivitás értékek az élősejtszám változásának nyomon követésére

#### 5.4.1. Karitas szaporodásának vizsgálata LCD-vel

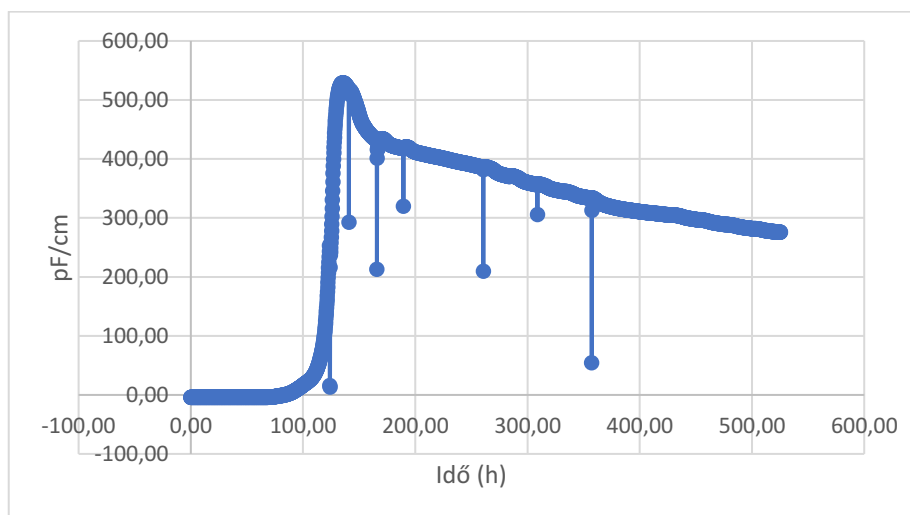
A következő vizsgálat során az LCD hulladékra vonatkozóan végeztem kísérletet. Ezúttal a Karitas (*A. ferridurans*) baktériumot vontam be a vizsgálatba, mivel korábbi, bioszolubilizálási kísérletek során az a baktérium sikeresebbnek bizonyult. A Hamilton műszer és szenzorai nagyméretű bioreaktorokhoz vannak tervezve, szabványosan ahhoz csatlakoztathatók. A kikötés az, hogy közel függőleges állásban kell azokat bevezetni. Jelenleg nem áll rendelkezésünkre olyan bioreaktor, amelynek a szenzorok csatlakozásához megfelelő bemeneti pontjai lennének. Az ábrán is látható 1L-es üvegrekator mágneses keverővel működik, a zárófedélen két csatlakozási hellyel, ahol a szenzorokat be tudjuk helyezni. Gyárttattam hozzá egy megfelelő tartóállványt, amely olyan pozícióban tartja a szenzorokat, hogy ne ütközzenek bele a keverőlapátba. A vizsgálathoz csak a pH és az Incyte szenzorokat használtam, mivel bebizonyosodott, hogy a Dencyte jelenlegi formájában nem alkalmas a nyomonkövetésre a csapadékképződés miatt, az oldott oxidén pedig egyelőre nem kontrollált a kísérletekben. A mechanikai előkészítésen átesett LCD panel üvegéből az 1-5mm-es frakciót használtam, hogy tudjam később, a kísérlet bontásakor leválasztani a keletkező finom csapadékot a hulladék üvegtől a további, SEM vizsgálatokhoz.

Az LCD hulladékot a log fázisban adtam a rendszerhez, amikor az Incyte 253,57 pF/cm értéket mutatott. 700ml baktériumos tápoldathoz 70 g LCD került hozzáadásra. A bekeverés idejét a kiugró érték jelzi az ábrán, előtte az elektróda megtisztítása megtörtént, az látható. Emellett egyértelmű lassú, kismérvű pH csökkenés figyelhető meg.



5.4.5. ábra: pH változás Karitas baktériummal végzett kísérlet során

Ha az Incyte érzékelővel mért adatokat nézzük, akkor az látszik, hogy miután a log fázisban hozzáadásra került a hulladék, a baktérium növekedés folytatódott a platóig, egy napon belül elérte a csúcserőértéket (520,94 pF/cm), majd csökkenni kezdett. A csökkenés intenzitása ugyanakkora volt, mint abban esetben, amikor csak a Karitas szaporodását követtem nyomon. A kísérlet több, mint 20 napig tartott, ez idő alatt nem volt látható újbóli sejtszám növekedés.



5.4.6. ábra: LCD hulladék hatásának vizsgálata a Karitas baktériumok szaporodására

Eszerint is igazolható, hogy az LCD-ből a fémek kioldása feltehetőleg a biogén kénsavnak köszönhető, kevésbé játszanak szerepet benne a baktérium enzimek, direkt mechanizmusok.

## **6. JÖVŐBELI KUTATÁSI TERVEK ÉS AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI**

Az eddigi kutatói munkám során, a disszertációmban foglaltakon kívül számos más hulladékáram hasznosítási lehetőségeit vizsgáltam, többségében a kémiai és a biológiai kioldásra fókuszálva. Dolgozatomban is rámutatok, hogy a biológiai kioldásban látom a fenntartható megoldást, főként az egyre nagyobb tömegben keletkező és ezért fontos másodnyersanyagnak tekinthető elektronikai hulladékok vonatkozásában. Megkezdtem LED chipek, Li-ion akkumulátorok biológiai kioldásának vizsgálatát is, adaptálási kísérletek is folynak jelenleg. A közeljövőben ezeket szeretném folytatni, hogy az egyelőre nagy kihívást jelentő, alacsony szilárd/oldószer arány növelését, optimális körülményekkel (pl. levegőztetés) a tartózkodási idő csökkentését, ezek által a folyamat gazdaságosságát javítani tudjam. Külön figyelmet szeretnék fordítani az alapjelenségek széleskörű vizsgálatára, a folyamatok fenomenológiai és matematikai leírására is. Mindezen célok eléréséhez az Intézet/Kar műszerezettsége, különösképpen a nemrégiben beszerzett Hamilton online sejtműködés mőszere rendelkezésre áll.

A dolgozatomban bemutatott eredmények gyakorlati alkalmazhatóságát legfőképpen a jövőbeli hulladékkezelési technológiák tervezésének folyamatában látom.

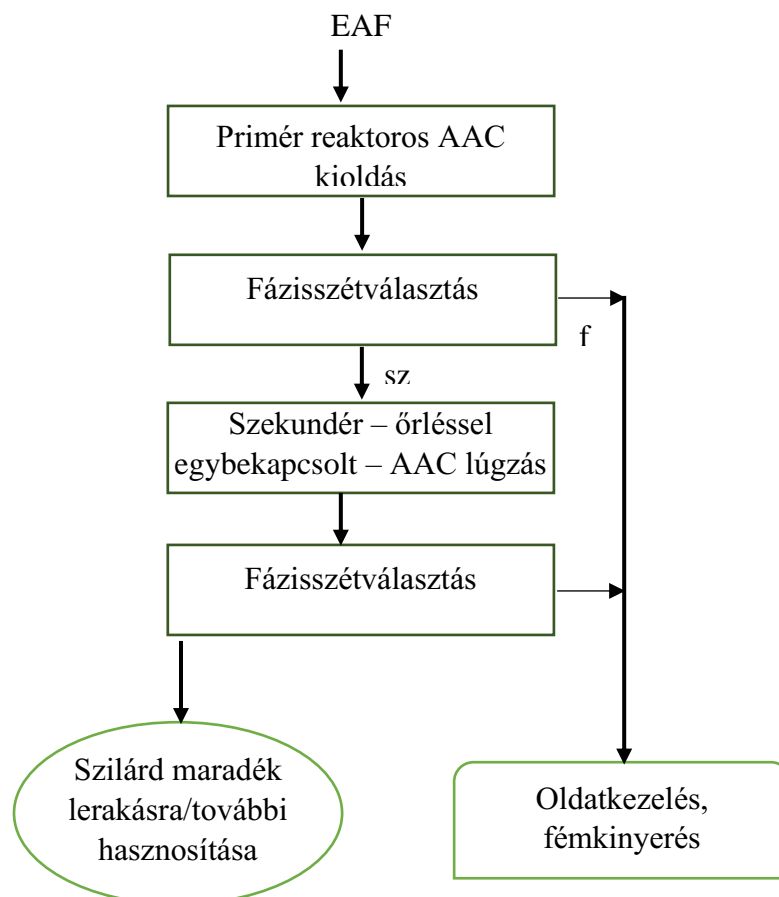
## TÉZISEK

### 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 a beoldódott ionok immédiát eltávolítása feltétlenül szükséges, így akadályozható meg a ferritek újbóli kikristályosodása.** Ezek alapján felismertem, hogy az EAF por szolubilizását kétféleképpen kell elvégezni, az I. ábra szerint.



I. ábra: Javasolt technológiai folyamatára EAF por cinktartalmának kinyerésére



Az általam javasolt eljárás első lépcsőjében a jól oldódó cinkitből szolubilizáljuk a cinket hagyományos reaktorban, ammónia-ammónium-karbonátos oldószerrel. Ezt követően a ferritet tartalmazó szilárd maradék cinktartalma a második lépcsőben az erre alkalmas keverőmalomban ugyancsak AAC oldószerrel oldható ki.

### 3. tézis

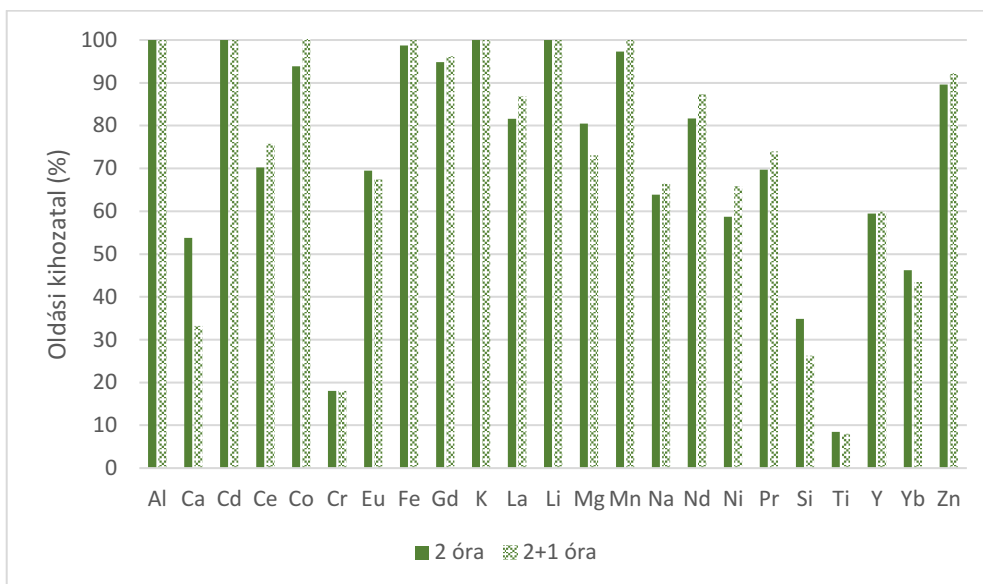
**A széleskörű és körültekintő eljárás technikai alapvizsgálat, beleértve a fizikai tulajdonságok, ill. eloszlásuk, a kémiai- és fázis-összetétel, differenciált oldhatóság, az elektronikai hulladék esetén a szerkezeti összetétel vizsgálata komplexe nélkülözhetetlen a hatékony hulladék-feldolgozási technológia 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 sajátosságbeli 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

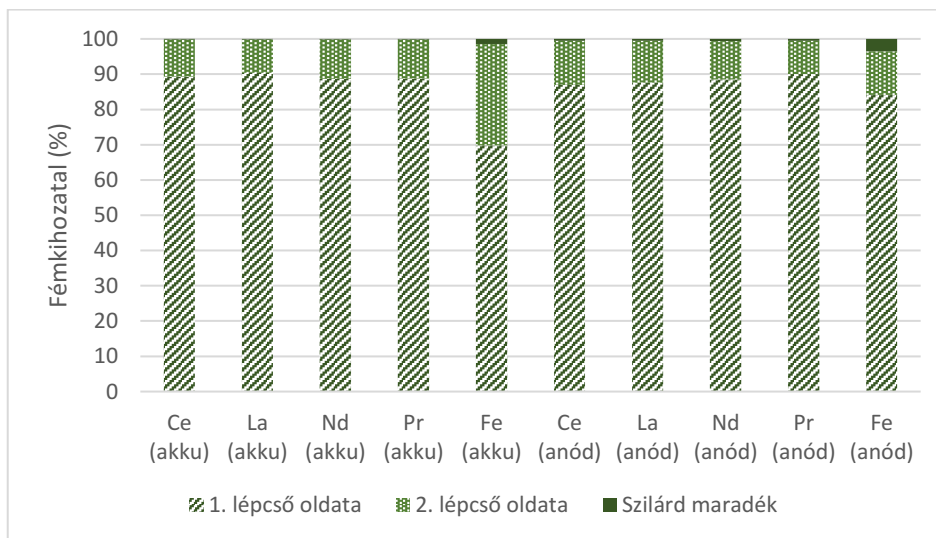
**A nikkkel-metál-hidrid akkumulátor kezelésére általam kifejlesztett eljárás, amely a mechanikai előkészítés során dúsított finom frakcióból kénsavas kioldáson alapul, alkalmas a kritikus elemek, különösképpen a ritkaföldfémek kinyerésére, oldatban történő, közel 100%-os kihozatali értékkel.**



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

6. tézis

**A kétlépcsős kénsavas nikkel -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.**



III. 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, ahogy azt a III. ábra is mutatja. 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.**

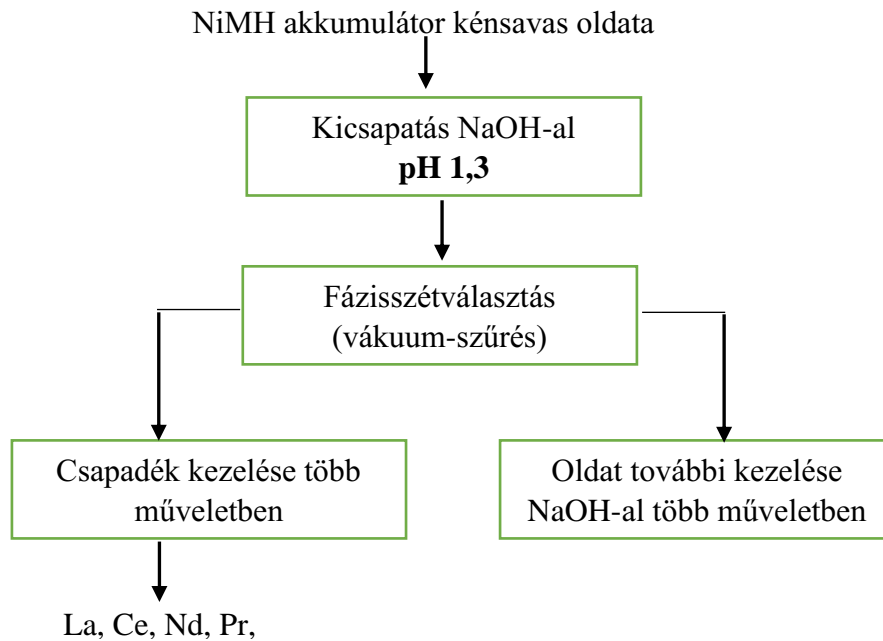
I. táblázat: 1,05 pH értéken NaOH-al képzett ritkaföldfém csapadékok fémtartalma a kicsapatás ideje szerint

	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 kémleteres 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. Az ezekben lévő fémek szétválasztásához az újbóli oldás, majd azt követő oldatkezelési eljárások (pl.

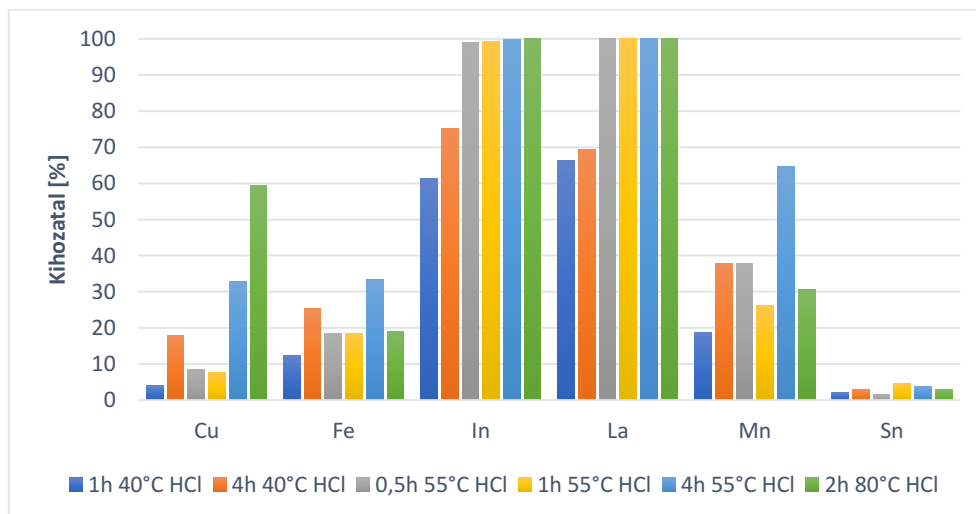
membrán elektrolízis, cementálás) sorozata szükséges. Ennek megfelelően a javasolt technológiai folyamatábrát a IV. ábrán mutatom be.



IV. 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.**

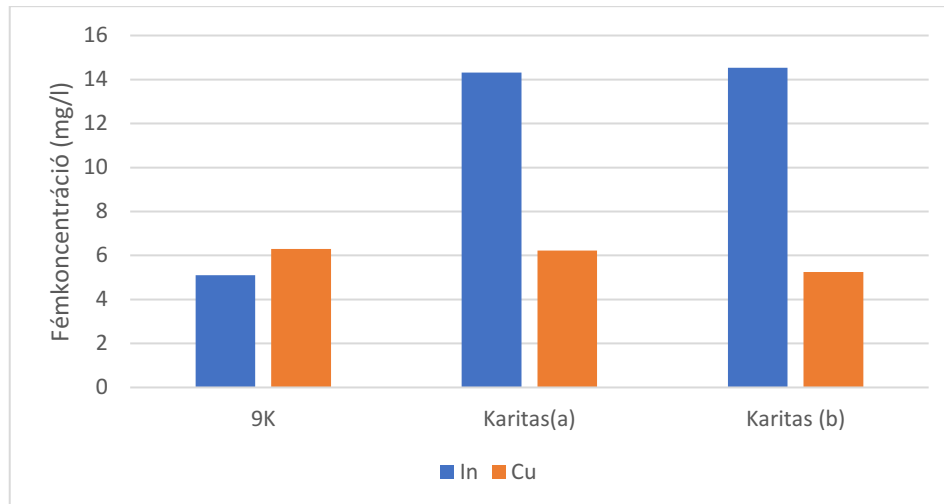


V. ábra: Sósavas LCD hulladék kioldási kísérletek fémkihozatal értékei

10. tézis

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

A 60%-os kihozattal eredményező kioldási körülmények: 5mm alá aprított, mechanikai előkészítésen átesett LCD üveg, 1:10 szilárd/oldószer arány, 30°C, 14 nap tartózkodási idő.



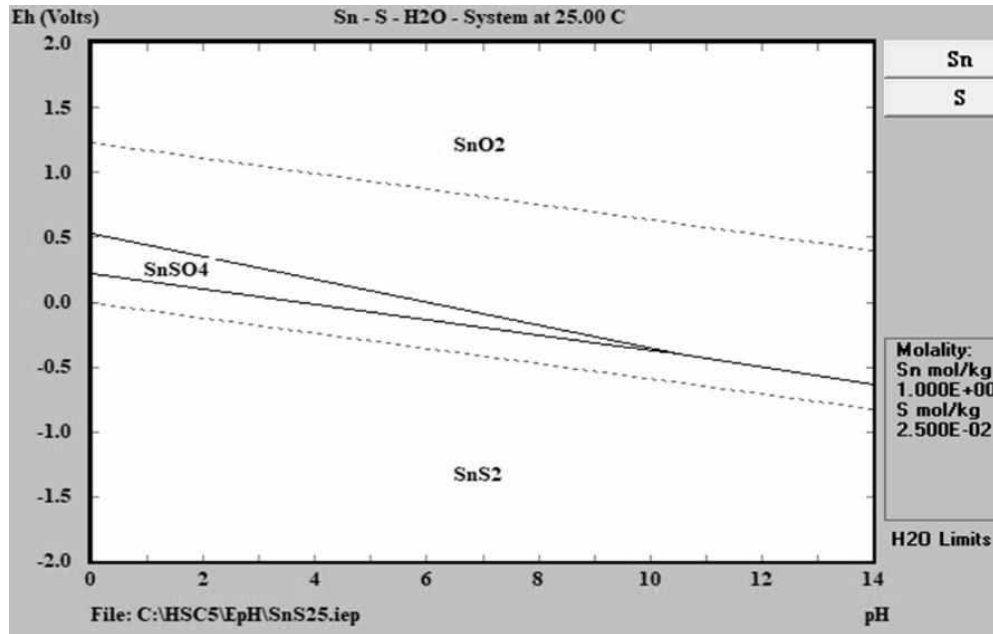
VII. ábra: 1-5mm -es LCD frakció szolubilizálási kísérletei során kapott oldatokban mért fémkoncentrációk (Karitas (a) és (b) párhuzamos mérések)

11. tézis

**Az ITO réteg indium tartalmának kinyerésében az *Acidithiobacillus* baktérium fontos szerepet játszik, ez a szerep azonban nem a redoxi reakció enzimatizálása, 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.**

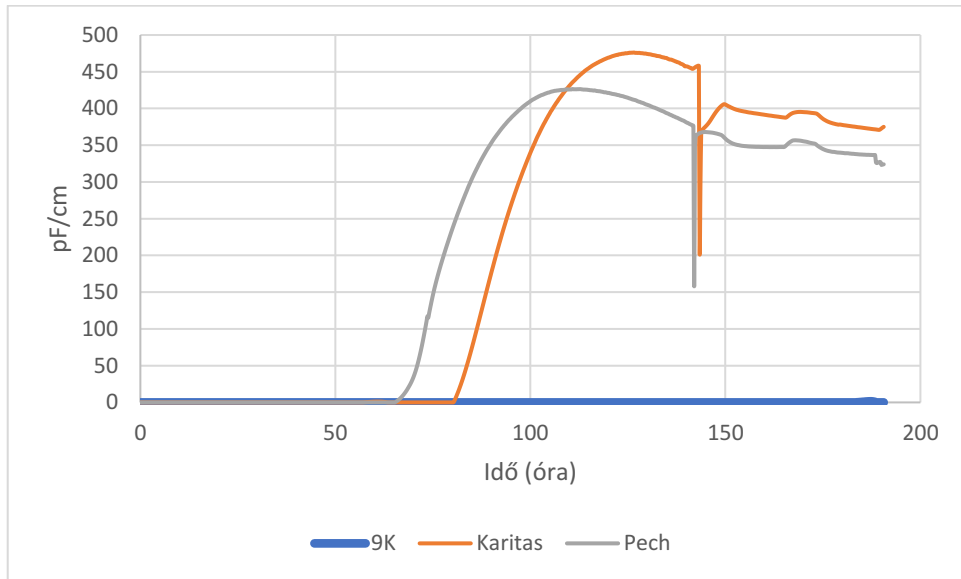


VI. ábra: Pourbaix diagram ón-oxidra vonatkozóan

Az 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 biolúgzás 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, amennyiben az 5mm alatti szemcseméretű LCD üveg.



VIII. ábra: Incyte szenzorral mért permittivitás értékek az élősejtszám változásának nyomon követésére

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném kifejezni hálás köszönetemet konzulensemnek, Dr. Bokányi Ljudmillának, aki amellet, hogy szakmai támogatásával, iránymutatásával segítette kutatómunkámat és biztosította a kísérleteimhez szükséges feltételeket, emberileg is támaszom volt, kintartásra buzdított a nehezebb időszakokban.

Köszönettel tartozom az intézeti laborcsarnokban dolgozó valamennyi munkatársamnak segítő hozzáállásukért.

Disszertációm elkészítéséhez sok év kutatómunkája kellett, ez idő alatt minden Intézetigazgatónak köszönettel tartozom, amiért megteremtették a lehetőséget a kísérleteim értékeléséhez szükséges analitikai vizsgálatokra, külön köszönet Dr. Nagy Sándornak, aki az utolsó időszak kritikus pillanataiban segítségemre volt.

Köszönet Prof. Dr. Mucsi Gábornak a támogatásáért, miáltal a bio-eljárástechnikai laboratórium eszközparkjának fejlesztésére lehetőségünk nyílt, emellet külön köszönet a jószándékú nyomásgyakorlásért is, ami nélkül nem biztos, hogy most ez a dolgozat létezne.

Köszönettel tartozom a 9. mellékletben felsorolt kutatási projekteknek a munkámhoz nyújtott támogatásért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok Családomnak szerető támogatásukért.



## 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-Üveges; 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, Mádai-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, Mádai-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, Mádai-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-Bokányi, 8 p.

12.Ljudmilla, Bokányi; Valéria, Mádai-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; Muksi, 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.

## ÁBRAJEGYZÉK

2.1.1. ábra: Részlet a „Fémek kémiai tulajdonságainak vázlatos áttekintése” c. táblázatból (76. oldal) (Török (szerk) 2004) .....	4
2.1.2. ábra: A diszperzitásfok változása az őrlési idővel (Juhász és Opoczky 2003) .....	10
2.1.3. ábra: Fém-hidroxidok oldhatóságának pH függése (Lewis 2010) .....	13
2.2.1. ábra: A Caron eljárás .....	20
2.3.1. ábra: Nyersanyagok besorolása gazdasági jelentőségük és az ellátási biztonságuk szerint az Európai Bizottság által (Commission 2020) .....	22
2.3.2. ábra: LG TVből szeparált LED tört felülete, felülnézeti SEM-felvétel 44 × nagyítás mellett (bal oldali kép) és a LED-chip szerkezeti felépítése (jobb oldali kép) (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014) .....	23
2.3.3. ábra: A különböző megjelenésű NiMH akkumulátorok felépítése: .....	26
2.3.4. ábra: LCD panel elvi felépítése (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014) .....	29
4.1.1. ábra: A fűthető keverőmalom (balra), őrlőtér az acél keverőtárcsákkal (jobbra) saját fotók.....	34
4.1.2. ábra: A kioldási vizsgálatok során használt WiseCube rázó gép (saját fotók) .....	35
4.5.1. ábra: Bürker kamrás sejtszámlálás ( <a href="https://enfo.hu/node/2570">https://enfo.hu/node/2570</a> ).....	43
4.5.2. ábra: Kísérleti elrendezés 2 szenzorhelyes reaktorban a laborunkban (balra), Hamilton promóciós fotó [medicalexpo.com] (jobbra) .....	45
5.1.1. ábra: A legnagyobb termokémiai stabilitással rendelkező cinktartalmú vegyületek, illetve ionos specieszek stabilitási tartományai a Zn – C – Fe – N – H <sub>2</sub> O egyensúlyi rendszerben a pH függvényében 25 °C-on .....	47
5.1.2. ábra: EAF poron végzett laboratóriumi kísérletek menete .....	50
5.1.3. ábra: Szemcseméret eloszlás .....	53
5.1.4. ábra: Oldat cink tartalma (fent) és szilárd maradékon mért fajlagos felület (lent) alakulása a tartózkodási idő és a malom kerületi sebességének függvényében .....	56
5.1.5. ábra: Oldatban mért cink koncentráció malom (reaktor) hőmérsékletének függvényében.....	57
5.1.6. ábra: Teljes anyagmérlegben alapuló cink kihozatali értékek a tartózkodási idő függvényében, 10 m/s kerületi sebesség mellett végzett kísérletek esetén .....	58
5.1.7. ábra: Javasolt technológiai folyamatára cink kinyerésének fokozására .....	59
5.2.1. ábra: Technológiai törzsfa az elhasznált NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésére (Csőke, Bokányi, és mtsai. 2014).....	61
5.2.2. ábra: Kémiai kioldási kísérletekhez felhasznált NiMH akkumulátor frakció elemi összetétele, a kritikus elemek eltérő színnel jelölve .....	62
5.2.3. ábra: Szemcse-méreteloszlás a 2,5 mm alá aprított Ni-MH mintában (L. Bokányi, T. Varga és V. Mádainé Üveges, és mtsai. 2014).....	63
5.2.4. ábra: Kénsavas oldás utáni fázisszétválasztás (balra), szilárd maradék (jobbra) .....	64
5.2.5. ábra: NiMH akkumulátor mintákon végzett kémiai kioldási kísérletek menete, és oldatkezelési kísérletekhez felhasznált folyadékfázisok eredete.....	65
5.2.6. ábra: 2 órás és a 2+1 óra rázó gépes tartózkodási idejű kénsavas kioldás eredményei .....	66
5.2.7. ábra: A 2 órás és 2+1 órás kioldás kihozatalai %-ban.....	67
5.2.8. ábra: Fémkihozatal értékek megoszlása a kétlépcsős kioldás fázisaiban .....	68
5.2.9. ábra: A NiMH akkumulátor kénsavas szolubilizációjából származó 100ml oldathoz adagolt 5M NaOH mennyisége és az elért pH érték közötti összefüggés .....	69

5.2.10. ábra a) A kicsapatás után az üveg pohárban leülepedett fehér csapadék, b) Szűrés utáni nedves csapadék, c) Szárítás utáni fehér csapadék.....	70
5.2.11. ábra: A 2+1 órás kénsavas kioldás oldatán végzett NaOH-os kicsapatás kihozatalai .....	71
5.2.12. ábra: Fémkihozatali értékek a szub-szekvenciális kicsapatási kísérlet eredményei alapján.....	72
5.2.13. ábra: Kicsapatást követően oldatban maradt fémek kihozatalai a 0,5mm alatti akku minta oldatából kiindulva .....	74
5.2.14. ábra: Az anód kilúgzási oldataiból kiejtett csapadékok: a) pH= 1,26; b) pH=4,24; c) pH= 7; d) pH=11,05 .....	74
5.2.15. ábra: Oldatban való fémkihozatalok az anód kénsavas oldatából végzett kicsapatási kísérletek során .....	75
5.3.1. ábra: 80°C-on végzett kioldási vizsgálat összeállítása .....	79
5.3.2. ábra: LCD panelen végzett kioldási kísérletek eredményeképpen kapott oldatkonzentrációk.....	80
5.3.3. ábra: Kritikus elemek kénsavval kioldott mennyisége .....	81
5.3.4. ábra: Különböző elemek kénsavval oldatba vitt mennyisége .....	82
5.3.5. ábra: Sósavas kioldási kísérletek fémkihozatal értékei .....	83
5.3.6. ábra: Kénsavas kioldási kísérletek fémkihozatal értékei .....	83
5.3.7. ábra: A bioszolubilizálás 14. napján készült fotó a Karitast, Pechet és steril tápoldatot (balról jobbra) tartalmazó lombikokról .....	85
5.3.8. ábra: Oldatokban mért indium koncentráció változása a bioszolubilizálási kísérlet során .....	86
5.3.9. ábra: Oldatokban mért réz koncentráció változása a bioszolubilizálási kísérlet során .....	87
5.3.10. ábra: Pourbaix diagram ón-oxidra vonatkozóan.....	87
5.3.11. ábra: 1-5mm -es LCD frakció szolubilizálási kísérletei során kapott oldatokban mért fémkoncentrációk (Karitas (a) és (b) párhuzamos mérések).....	88
5.3.12. ábra: Karitas és Pech baktériumot tartalmazó tápoldatban mért ORP értékek alakulása az idő függvényében (LED és VIP (vörösizsap) a hulladékot jelölik, amellyel az adaptálás történt).....	90
5.3.13. ábra: Fe-S-K-C-O-H rendszer Eh-pH diagramja (Pérez-López, Nueto és Almodóvar 2007).....	90
5.3.14. ábra: Phenom ProX SEM-mel készült képek Karitas baktérium esetén kivált csapadékról .....	91
5.3.15. ábra: Csapadék vizsgálat SEM fotói, balra fent: 9K tápoldat+ LCD, jobbra fent: Karitas baktérium 9K tápoldatban +LCD; középen lent: Karitas baktérium csapadéka 9K-ból, hulladék hozzáadása nélkül .....	92
5.3.16. ábra: Tipikus pH változás baktérium táplevesben való szaporodása és elektronikai hulladék (LCD) biolúgzása során .....	94
5.3.17. ábra: pH változás a kétféle baktérium szaporodása során, illetve azonos körülmények mellett steril tápoldatban folyamatos mérésből .....	95
5.4.1. ábra: Hamilton szenzorok (rendre: a vizsgált oldatba merítve, tisztítás előtt és LCD hulladék jelenlétében végzett szaporodás vizsgálat során), saját fotók .....	98
5.4.2. ábra: Dencyte szenzorral mért értékek .....	98
5.4.3. ábra: Vezetőképesség változása baktérium nélküli és beoltott 9K tápoldatban .....	99

5.4.4. ábra: Incyte szenzorral mért permittivitás értékek az élősejtszám változásának nyomon követésére .....	100
5.4.5. ábra: pH változás Karitas baktériummal végzett kísérlet során .....	101
5.4.6. ábra: LCD hulladék hatásának vizsgálata a Karitas baktériumok szaporodására ...	101

## IRODALOMJEGYZÉK

- Abdel-Aal, E.A. „Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc-silicate ore.” *Hydrometallurgy*, 2000: 247-254.
- Abo-Farha, S.A., A.J. Abdel-Aal, I.A. Ashurb , és S.E. Garamon. „Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100.” *Journal of Hazardous Materials*, 2009: 190-194.
- Achimovicova, M., P. Balaz, és J. Briancin. „The influence of mechanical activation of chalcopyrite on the selective leaching of copper by sulphuric acid.” *Metallurgija 45*, 2006: 9-12.
- Alsheyab, Mohammad A. T., és Taisir S. Khedaywi. „Effect of electric arc furnace dust (EAFD) on properties of asphalt cement mixture.” *Resources, Conservation and Recycling*, 2013: 38-43.
- Antrekowitsch, Jürgen, és Gernot Rösler. „Steel Mill Dust Recycling in the 21st Century.” In *The Publications of the XXIX MicroCad International Multidisciplinary Scientific Conference*, DOI:10.26649/musci.2015.018. ISBN 978-963-358-061-5: University of Miskolc, 2015.
- Antrekowitsch, Jürgen, Gernot Rösler, és Stephan Steinacker. „State of the art in steel mill dust recycling.” *Chemie Ingenieur Technik*, 2015: 1498-1503.
- Assefi, M., S. Maroufi, R.K. Nekouei, és V. Sahajwalla. „Selective recovery of indium from scrap LCD panels using.” *Journal of Cleaner Production 180*, 2018: 814-822.
- Azabou, S., T. Mechichi, és S. Savadi. „Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source.” *Minerals Engineering*, 2007: 173-178.
- Bai, Y., W. Wang, S. Zhao, D. Lu, F. Xie, és D. Dreisinger. „Effect of mechanical activation on leaching behavior and mechanism of chalcopyrite.” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, An International Journal Vol 43*, 2022: Issue 4, 440-452.
- Baláz, Peter. „Mechanical activation in hydrometallurgy.” *International Journal of Mineral Processing*, 2003: 341-354.
- Baldé, C.P., V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, és P Stegmann. *The Global Waste Monitor*. ewastemonitor.info: Global e-waste statistics Partnership&UNEP, 2020.
- Baltpurvins, K.A., R.C. Burns, G.A. Lawrance, és A.D. Stuart. „Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime.” *Water Research*, 1997: 973-980.
- Bertuol, D.A., A.M. Bernandes , H. Holeczek, és H.J. Fetzer. „Spent NiMH batteries-Rare earths recovery and leach liquor purification through selective precipitation.” *Acta Metallurgica Slovaca (12)*, 2006: 13-19.

- Bid, S., és S.K. Pradhan. „Preparation of zinc ferrite by high-energy ball milling and microstructure characterisation by Rietveld's analysis.” *Materials Chemistry and Physics Vol 81, Issue 1*, 2003: 27-37.
- Bokányi, L., és T. Varga. „Desulphurisation of waste car tyres by bioleaching followed by flotation.” *Ore and Metals*. IMPC Congress, Moscow, 2018. 3063-3071.
- Bokányi, Ljudmilla, és János Takács. „A finom szemcsék és koloid rendszerek aggregálódása koagulálással és flokkulálással.” In *Hulladékgazdálkodás elektronikus tananyag*, szerző: Barnabás Csőke és Imre Szabó, 339-343. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2011.
- Bokányi, L. „Innovative mineral processing techniques in waste recycling.” *Proceedings of the 14 th International Mineral Processing Symposium*. Turkey: Turkish Mining Development Foundation, 2014. 55-62.
- Bokányi, L., és mtsai. *Zárójelentés NiMH elemek kémiai feltárhatósága témájában*. Zárójelentés, Miskolci Egyetem: CriticEl projekt, 2014.
- Bokányi, Ljudmilla, Terézia Varga, és Valéria Márai-Üveges. „A biológus lehetőségei és korlátai az elektronikai hulladékok feldolgozása terén.” Szerkesztette: Czupy I. et al. Soproni Egyetem, 2019. 158-165.
- Commission, European. *Study on the EU's list of Critical Raw Materials*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2020.
- COOP-CT-2004-508714-REDILP. „REDILP project report, Recycling of EAF Dust by an Integrated Leach Grinding Process- final.” 2007.
- Crear, Robert. „Engineering and design: precipitation/coagulation/flocculation.” *Engineering Manual No 1110-1-4012*. US Army Corps of Engineers: Washington, 2001. November.
- Cruells, M., A. Roca, és C. Nunez. „Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid.” *Hydrometallurgy*, 1992: 213-231.
- Csőke, B., és mtsai. *Elektronikai hulladékok előkészítése a stratégiai elemek visszanyerése érdekében - CriticEl monográfia sorozat*. Miskolc: Milagrossa Kft., 2014.
- Csőke, B., J. Faitli, S. Nagy, T. Magyar, és V. Üveges. „Kritikus elemek másodnyersanyag forrásokban, elektronikai hulladékokban.” *Bányászati és Kohászati Lapok-Bányászat*, 2013: 47-56.
- Csőke, B., S. Nagy, és Á. Paszternák. „NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésének kísérleti vizsgálata.” In *CriticEl monográfia sorozat 7. - Elektronikai hulladékok előkészítése a stratégiai elemek visszanyerése érdekében*, 4.2. fejezet. Miskolc: Milagrossa Kft., 2014.
- Djedidi, Z., és mtsai. „Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge.” *Journal of Hazardous Materials*, 2009: 1372-1382.

- Dreisinger, D.B., E. Peters, és G. Morgan. „The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric furnace dusts by the UBC Chaparral process.” *Hydrometallurgy*, 25, 1990: 137-152.
- Erdey-Grúz, Tibor. *A fizikai kémia alapjai*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1972.
- Esposito, G., A. Veecken, J. Weijma, és P.N.L. Lens. „Use of biogenic sulphide for ZnS precipitation.” *Separation and purification technology*, 2006: 31-39.
- Faitli, J., I. Gombkötő, G. Mucsi, S. Nagy, és G. Antal. *Mechanikai eljárás technikai praktikum*. Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó, 2017.
- Fang, S., W. Yan, H. Cao, Q. Song, Y. Zhang, és Z. Sun. „Evaluation on -end- of life LEDs by understanding the criticality and recyclability for metals recycling.” *Journal of Cleaner Production* (182), 2018: 624-633.
- Fernandez, A., J.C. Afonso, és A.J.B. Dutra. „Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation.” *Hydrometallurgy*(133), 2013: 37-43.
- Forti, V., C.P. Baldé, R. Kuehr, és G. Bel. „Global E-Waste Monitor.” *Quantities, flows and the circular economy potential. (UNI/UNITAR, ITU&ISWA)*. 2020. [http://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/12/GEM\\_2020\\_def\\_dec\\_2020-1.pdf](http://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/12/GEM_2020_def_dec_2020-1.pdf) (hozzáférés dátuma: 2021. 10 04).
- Fu, Fenglian, és Q. Wang. „Removal of heavy metal ions from wastewaters:a review.” *Journal of Environmental Management*, 2011: 407-418.
- Gadd, G.M., és C. White. „Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology.” *Biotechnology*, 1993: 353-359.
- Gál, L. „Ferrit nanoporok előállítása rádiófrekvenciás termikus plazmában.” *Doktori értekezés*. Budapest: Pannon Egyetem Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskola, 2008.
- Gasser, M.S., és M.I. Aly. „Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel–metal-hydride batteries using synthetic adsorbent.” *International Journal of Mineral Processing* (121), 2013: 31-38.
- Glasner, A., és D. Weiss. „The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions 1. Precipitation of calcite in the presence of Zn<sup>2+</sup> ions.” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1980: 655-663.
- Hamilton. „A sejtsűrűség-figyelő rendszer.” *Használati útmutató*. Hamilton Bonaduz, 2020.
- Han, K.N., S. Kondoju, K. Park, és H. Kang. „Recovery of Indium from Indium/Tin Oxides Scrap by Chemical Precipitation.” *Geosystem Engineering* (5), 2002: 93-98.
- Hári, L., és E. Kiss. „Konverteriszap hasznosításának technológiai a nemzetközi gyakorlatban.” *Dunaferr Műszaki Gazdasági Közlemények*, 2006: 2006/4.
- Hartinger, L. *Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry*. Materials Park, Ohio: ASM International , 1994.



- Havlik, T., B Friedrich, és S. Stopic. „Pressure leaching of EAF dust with sulphuric acid.” *World of Metallurgy-Erzmetal* 57, 2004: 113-120.
- Hedrich, S, és D.B Johnson. „Acidithiobacillus ferridurans sp. nov, an acidophilic iron-, sulphur-,and hydrogen metabolizing chemolithotrophic gammaproteobacterium.” *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2013: 4018-4025.
- Heltai , Gy., és J. Kristóf. „Környezeti analitika (5. kötet).” *Környezetmérnöki tudástár*. Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet, 2011.
- Horváth, Zoltán, Árpád Mihalik, és Károly Sziklavári. *Elméleti kohásattan*. Budapest: Tankönyvkiadó, 1986.
- Horváth, Zoltán, Károly Sziklavári , és Árpád Mihalik. *Elméleti kohásattan*. Budapest: Tankönyvkiadó, 1986.
- Illés, I. B., S. Nagy, és T. Kékesi. „LCD hulladékból történő fémkinyerés hidrometallurgiai úton.” *Bányászati és Kohászati Lapok - Kohászat* 153. évfolyam, 5-6, 2020: 22-31.
- Innocenzi, V., és F. Veglió. „Recovery of rare earths and base metals from spent nickel metal hydride by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations.” *Journal of Power Sources* (211), 2012: 184-191.
- Jandrik, A., C.D. Tran, P. Beigl, Z. Micuda, és S. Salhofer. „Exploration of the material distribution of complex components in waste electrical and electronic equipment.” *Global Nest Journal*, 2018: 725-736.
- Jin-Yan, L., T. Xiu-Xiang, és C. Pei. „Study of formation of jarosite mediated by thiobacillus ferrooxidans in 9K medium.” *Procedia Earth and Planetary Science* I., 2009: 706-712.
- Jowkar, M.J., N. Bahaloo-Horeh, S. Mousavi, és F. Pourhossein. „Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction.” *Journal of Cleaner Production* 180, 2018: 417-429.
- Juhász , A, Zoltán, és Ludmilla Opoczky . *Szilikátok mechanikai aktiválása finomórléssel*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1982.
- Juhász, A., Z., és L. Opoczky. „Mechanokémia és agglomeráció.” *Építőanyag* 55-3, 2003: 86-90.
- Karavaiko, G.I., G Rossi, A.D Agate, S.N Groudey, és Z.A Avakyan. *Biogetotechnology of Metals (Biohydrometallurgy)*. Moscow: Centre for International Projects, 1988.
- Kazinczy, Béla. „Kémiai eljárások az ipari hulladék tüzihorgany iszap cinktartalmának hasznosítására.” *Doktori értekezés, ELTE*. Budapest, 2006.
- Kim, Youngjin, és Jaeriyeong Lee. „Leaching Kinetics of zinc from metal oxide varistors (MOV)s with sulphuric acid.” *Metals*, 2016: 192.

- Kiss, B., és Á. Németh. „Application of HighCell Density Capacitance Sensors to different microorganisms.” *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 60(4), 2016: 290-297.
- Kótai, L, I Gács, B Kazinczy, és I E Sajó. „Quasi-intramolecular acid base reactions in aqueous solutions of metal complexes of basic ligands I. Generalized theoretical considerations on the deammoniation of [ML<sub>m</sub>]X<sub>n</sub> type ammonia complexes.” *Transition Metal Chemistry*, 2003: 28/292-295.
- Krumm, A. *BMGLabtech*. 2019. <https://www.bmglabtech.com/measure-microbial-growth-using-the-od600/> (hozzáférés dátuma: 2021. 12 02).
- Lee, C.-H., M.-K. Jeong, M.F. Kilicaslan, J.-H. Lee, H.-S. Hong, és S.-J. Hong. „Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM.” *Waste Management Vol 33, I.3*, 20013: 730-734.
- Lee, M., I.S. Paik, I. Kim, H. Kang, és S. Lee. „Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate.” *Journal of Hazardous Materials*, 2007: 208-214.
- Lewis, A.E. „Review of metal sulphide precipitation.” *Hydrometallurgy* , 2010: 222-234.
- Li, J., S. Gao, és L. Liu. „Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel.” *Waste Management Vol 29, I:7*, 2009: 2033-2039.
- Li, L., S. Xu, Z. Ju, és F. Wu. „Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Nickel-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>.” *Hydrometallurgy (100)*, 2009: 41-46.
- Li, Y., Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, és L. Zeng. „Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets.” *Hydrometallurgy 105*, 2011: 207-212.
- Lim, S.R., O.A. Kang, O.A. Ogunseitan, és J.M. Schoenung. „Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs):metallic resources, toxicity and hazardous waste classification.” *Environmental Science Technology (45)*, 2010: 320-327.
- Luptakova, A., és M. Kusnierova. „Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB.” *Hydrometallurgy*, 2005: 97-102.
- Mantuano, D.P., G. Dorella, R.C.A. Elias, és M.B. Mansur. „Analyses of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272.” *Journal of Power Sources*, 2006: 1510-1518.
- Martins, M., M.L. Faleiro, R.J. Barros, A.R. Verissimo, M.A. Barreios, és M.C. Costa. „Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulfate reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination.” *Journal of Hazardous Materials* , 2009: 706-713.
- Martins, T.R., E.H. Tanabe, és D.A. Bertuol. „Innovative method for the recycling of end-of-life LED bulbs by mechanical processing.” *Resources, Conservation & Recycling (161)*, 2020: 104875.

- Meshram, P., B.D. Pandey, és T.R. Mankhand. „Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from spent Ni-metal hydride batteries.” *Waste Management (51)*, 2016: 196-203.
- Mirbagheri, S.A., és S.N. Hosseini. „Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse.” *Desalination*, 2005: 85-93.
- Mucsi, G., és mtsai. „Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash.” *International Journal of Mineral Processing 143*, 2015: 50-58.
- Murakami, H., S. Nishihama, és K. Yoshizuka. „Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method.” *Hydrometallurgy (157)*, 2015: 194-198.
- Müller, T., és B. Friedrich. „Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries.” *Journal of Power Sources*, 2006: 1498-1509.
- Nagy, S., L. Bokányi, V. Üveges, M. Ambrus, S. Gaydardzhiev, és G. Mucsi. „Influence of various mechanical preparation methods of LCD on the leachability of critical elements.” In *Proceedings of V4 Waste Recycling 21. Conference*, szerző: Bokányi (szerk), 77-87. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2018.
- Napo, D., Freeman Ntuli, Edison Muzenda, és Mansoor Mollagee. „Process intensification of zinc oxide leaching process using sulphuric acid.” In *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*. San Francisco, USA: ISSN: 2078-0966 (Online), 2011.
- Natarajan, K.A. *Biotechnology of metals; Principles, recovery methods and environmental concerns; Chapter 6*. Elsevier, 2018.
- Nunez, H, és mtsai. „Detection, identification and typing of Acidithiobacillus species and strains, a review.” *Research in Microbiology*, 2016: 555-567.
- Ozverdi, Arzu, és Mehmet Erdem. „Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide.” *Journal of Hazardous Materials*, 2006: 626-632.
- Paszternák, Á. „NiMH akkumulátorok mechanikai úton történő előkészítése a kritikus elemek kinyerése érdekében.” *Szakedolgozat*. Miskolc: Miskolci Egyetem, NyKE Intézet, 2014.
- Patkós, András. *Kémiai kislexikon*. Typotex elektronikus kiadó, 2007.
- Pérez-López, R., J., M. Nueto, és R., G. Almodóvar. „Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain) Laboratory experiments.” *Applied Geochemistry 22(9)*, 2007: 1919-1935.
- Pietrelli, L. „Rare earths recovery from NiMH spent batteries.” *Hydrometallurgy (66)*, 2002: 135-139.
- Porvali, A., S. Ojanen, B.P. Wilson, R. Serna-Guerrero, és M. Lundström. „Nickel Metal Hydride battery waste: Mechano-hydrometallurgical experimental study on recycling aspects.” *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2020: 78-90.

- Pourhossein, F., és S.M. Mousavi. „A novel step wise indirect bioleaching using biogenic ferric agent for enhancement recovery of valuable metals from waste light emitting diode (WLED).” *Journal of Hazardous Materials*, 2019: 120648.
- Prado, F.K., és G. Rossiter. „Use of ammonia/ammonium carbonate solutions for the recovery of metals.” *The Minerals, Metals and Materials Society*, 2007: 77-83.
- Rácz, Ádám. „A keverőmalmi száraz őrlés legújabb szakirodalmi eredményei.” *Műszaki Földtudományi Közlemények*, 2020: 434-438.
- Reichart, O. *Kísérlettervezés és értékelés a mikrobiológiai gyakorlatban*. Budapest, 2005. <https://docplayer.hu/12652527-Kiserlettervezes-es-ertekeles-a-mikrobiologiai-gyakorlatban.html>.
- Rodriguez, L.E.O.C., és M.B. Mansur. „Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt, nickel from spent nickel metal hydride batteries.” *Journal of Power Sources (195)*, 2010: 3735-3741.
- Ruan, J., Y. Guo, és Q. Qiao. „Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction.” *Procedia Environmental Sciences 16*, 2012: 545-551.
- Ruiz-Mercado, G.J., M.A. Gonzalez, R.L. Smith, és D.E. Meyer. „A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu and Y from LED flat panle displays.” *resources, Conservation & Recycling (126)*, 2017: 42-49.
- Sayadi, Mina, és Saeid Hesami. „Performance evaluation of using electric arc furnace dust in asphalt binder.” *Journa of Cleaner Production*, 2017: 1260-1267.
- Schrichandan, H, R Kumar Mohapatra, P.K. Parhi, és S. Mishra. „Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes, a critical review.” *Hydrometallurgy*, 2019: 105-122.
- Senna, Mamoru. „Determination of effective surface area for the chemical rection of fine particulate materials.” *Particle & Particle Systems characterisations*, 1989: 163-167.
- Silva, J.E., D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha, és F. Castro. „Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media.” *Journal of Hazardous Materials*, 2005: 195-202.
- Silverman, M.P., és D.G. Lundgren. „Studies on the chemoautotrophic iron bacterium ferrobacillus ferrooxidans I. On improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yield.” *Biology, medicin - Journal of Bacteriology*, 1959: 642-647.
- Steel statistical yearbook. „worldsteel association.” *worldsteel*. 2020. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:5001dac8-0083-46f3-aadd-35aa357acbce/Steel%2520Statistical%2520Yearbook%25202020%2520%2528concise%2520version%2529.pdf> (hozzáférés dátuma: 2021. 10 04).
- Swain, B., C. Mishra, L. Kang, K-S. Park, C.G. Lee, és H.S. Hong. „Recycling process for recovery of gallium from GaN from an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching.” *Environmental Research (138)*, 2015: 401-408.

- Szántó, F. *A kolloidkémiai alapjai*. Budapest: Gondolat kiadó, 1987.
- „Színesfém gyártás - IPPC.” *Referencia dokumentum az elérhető legjobb technikákról-tömörítvény a hazai sajátosságok figyelembevételével.*  
[https://ippc.kormany.hu/akadalymentes/download/2/f9/70000/szinesfemek\\_bref.pdf](https://ippc.kormany.hu/akadalymentes/download/2/f9/70000/szinesfemek_bref.pdf)  
, 168. oldal.
- Talero, R., C. Pedrajas, és V. Rahhal. „Performance of fresh portlandcement pastes - Determination of some specific rheological parameters.” In *Rheology - new concepts, applications and methods*, szerző: Durairaj R. ed. Intechopen: e-book, 2013.
- Tenorio, J.A.S., és D.C.R. Espinosa. „Recovery of Nickel-based alloys from spent NiMH batteries.” *Journal of Power Sources*, 2002: 70-73.
- Török (szerk), Tamás. *Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek*. Miskolc: Miskolci Egyetem, Továbbképzési Központ, 2004.
- Tytgat, Jan. *Li-ion battery recycling*. Umicore Director Government Affairs EU-BeNeLux, Emiri Tech Talk, Brüsszel. 2017. 02 23.
- Üveges, V. „Az őrléssel egybekapcsolt lúgzási eljárás kísérleti vizsgálata az ívkemencei szállópor újrahasznosítására céljából.” *Diplomaterv*. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2007.
- Varga, T., L. Bokányi, és T.I. Török. „On the aqueous recovery of zinc from dust and slags from the iron and steel production technologies.” *International Journal of Metallurgical and Materials Engineering Vol. 2*, 2016: 121.
- Wang, J., J. Bai, J. Xu, és B. Liang. „Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture.” *Journal of Hazardous Materials (172)*, 2009: 1100-1105.
- Wang, S., és mtsai. „Enhanced bioleaching efficiency of copper from printed circuit boards without iron loss.” *Hydrometallurgy 180*, 2018: 65-71.
- Wang, X., és G. Gaustad. „Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards.” *Waste Management*, 2012: 1903-1913.
- Web1. *Élő csíraszám meghatározási módszerek tenyésztéses eljárásokkal*. dátum nélk.  
<https://docplayer.hu/12365895-8-1-eli-csiraszam-meghatározasi-modszerek-tenyeszteses-eljarassal.html> (hozzáférés dátuma: 2021. 12 07).
- Wendt, W.J. „Ammonia, Ammonium Carbonate Leaching of Low Grade Zinc Ores.” *Engineering and Mining Journal, Vol 154m No 9.*, 1953: 84-90.
- Willner, J., A. Fornalczyk, B. Gajda, és M. Saternus. „Bioleaching of indium and tin from used LCD panels.” *Physicochemical Problems of Mineral Processing 54*, 2018: 639-645.
- Xie, Y., S. Wang, X. Tian, L. Che, X. Wu, és F. Zhao. „Leaching of indium from end-of-life LCD panels via catalysis by synergistic microbial communities.” *Science of the Total Environment (655)*, 2019 : 781-786.

Zhang, Q., S. Saeki, Y. Tanaka, J. Kano, és F. Saito. „A soft solution process for recovering rare earth metal/alloy wastes by grinding and washing with water.” *Journal of Hazardous Materials*, 2007: 438-442.

Zsadányi, N., T. Kékesi, I. Róczai, és L. Bencze. „Ívkemence szállóporának előkészítése zsugorító berendezéssel a cink és vastartalom hasznosítására.” *Vaskohászat*, 135. évfolyam, 8-10. szám, 2002: 241-247.

## MELLÉKLETEK

1. melléklet: EAF poron végzett kísérletek körülményei, azonosítói (D és E jelű kísérleteknél a hőmérséklet közel állandó)

Kísérlet jele	Kerületi sebesség (m/s)	Időtartam (min)	Tömeg koncentráció (m/m %)	Őrlés-lúgzás utáni hőmérséklet (°C)	Kezdeti hőmérséklet (°C)
A/1	5	30	30	30,8	26
A/2	5	60		34,2	23,8
A/3	5	90		35,5	21
B/1	7,5	60		40,4	23
B/2	7,5	90		46,2	21,2
C/0	10	30		36,8	19,3
C/1	10	60		60,8	21,8
C/2	10	90		53,6	20
D/1	10	30			52
D/2	10	90			75
D/3	10	30			75
D/4*	10	60+70			80
D/4	10	60			82
E/1a	10	30		20	64
E/1b	10	30	20	64	

2. melléklet: Az őrléssel egybekapcsolt lúgzási kísérlet oldatainak kémiai összetétele

Minta jele	Zn koncentráció (g/l)	Pb koncentráció (g/l)	Fe koncentráció (g/l)
A/1	63,4	0,74	0,030
A/2	63,7	0,44	0,026
A/3	58,5	0,26	0,024
B/1	72,4	0,16	0,028
B/2	72,4	0,12	0,214
C/0	72,7	3,1	0,315
C/1	101,0	0,18	0,173
C/2	97,2	2,7	0,176
D/1	125,26	1,23	2,39
D/2	112,56	0,96	0,61
D/3	109,4	0,69	0,15
D/4	123,5	0,82	1,28
E/1a	45,6	0,1	0,2
E/1b	45,9	0,03	0,23

3. melléklet: Az őrléssel egybekapcsolt lúgzási kísérlet lúgzási maradékainak kémiai összetétele

<b>Minta jele</b>	<b>Zn [m/m %]</b>	<b>Pb [m/m%]</b>	<b>Fe [m/m%]</b>
<b>A/1</b>	18,7	1,8	27,2
<b>A/2</b>	18,4	1,79	25,9
<b>A/3</b>	17,9	1,31	23,9
<b>B/1</b>	15,4	1,42	25,4
<b>B/2</b>	14,3	1,35	22,1
<b>C/0</b>	16,6	1,26	28,7
<b>C/1</b>	8,8	0,76	22,4
<b>C/2</b>	11,07	0,98	23,5
<b>D/1</b>	17,4	1,62	24,1
<b>D/2</b>	14	1,0	17,9
<b>D/3</b>	16,6	1,53	23,1
<b>D/4</b>	14,9	1,69	25,4
<b>D/4*</b>	14,2	1,09	19,8
<b>E/1a</b>	18,9	1,58	24,8
<b>E/1b</b>	18,6	1,51	23,7



## 4. melléklet: Cink ferrit képződésére szoftveresen számolt szabadentalpia értékek

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + ZnO = ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + FeO</b>						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
C	kJ	J/K	kJ			
20.000	22.577	21.636	16.235	1.279E-003	-2.893	
40.000	22.492	21.355	15.804	2.310E-003	-2.636	
60.000	22.357	20.938	15.381	3.874E-003	-2.412	
80.000	22.194	20.464	14.967	6.109E-003	-2.214	
100.000	22.018	19.980	14.563	9.147E-003	-2.039	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.539	73.993	1.000	231.539	44.785 ml	
ZnO	81.379	26.007	1.000	81.379	14.516 ml	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	241.072	77.040	1.000	241.072	0.000 ml	
FeO	71.846	22.960	1.000	71.846	11.974 ml	

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Zn(OH)<sub>2</sub> = ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Fe(OH)<sub>2</sub></b>						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
C	kJ	J/K	kJ			
20.000	9.192	18.784	3.685	2.205E-001	-0.657	
40.000	9.385	19.422	3.303	2.812E-001	-0.551	
60.000	9.568	19.990	2.909	3.499E-001	-0.456	
80.000	9.758	20.544	2.503	4.263E-001	-0.370	
100.000	9.966	21.115	2.087	5.104E-001	-0.292	
Zn(OH) <sub>2</sub>	Extrapolated from			323.000 K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.539	69.965	1.000	231.539	44.785 ml	
Zn(OH) <sub>2</sub>	99.395	30.035	1.000	99.395	32.556 ml	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	241.072	72.846	1.000	241.072	0.000 ml	
Fe(OH) <sub>2</sub>	89.862	27.154	1.000	89.862	26.430 ml	

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Zn(OH)<sub>2</sub> = ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O</b>						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
C	kJ	J/K	kJ			
20.000	-0.143	54.071	-15.994	7.081E+002	2.850	
40.000	0.564	56.404	-17.098	7.118E+002	2.852	
60.000	1.319	58.738	-18.250	7.272E+002	2.862	
80.000	2.111	61.048	-19.448	7.530E+002	2.877	
100.000	2.937	63.323	-20.692	7.883E+002	2.897	
Zn(OH) <sub>2</sub>	Extrapolated from			323.000 K		
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.692	61.637	1.000	159.692	30.476 ml	
Zn(OH) <sub>2</sub>	99.395	38.363	1.000	99.395	32.556 ml	
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	241.072	93.047	1.000	241.072	0.000 ml	
H <sub>2</sub> O	18.015	6.953	1.000	18.015	19.646 ml	

5. melléklet: Két különböző, NiMH akkumulátorokból mechanikai úton előkészített minta összetétel adatai

Elem	< 2,5 mm NiMH akkumulátor [mg/kg] „A”	<2,5mm alatti NiMH akkumulátor [mg/kg] „B”
Al	8700	5710
B	152	<100
Ca	545	50
Cd	55,9	5020
Ce	52400	25300
Co	73500	26900
Cr	28,8	9,1
Cu	15300	8470
Er	111	624
Eu	9,64	0,2
Fe	24100	6250
Gd	44,4	337
Ge	-	1280
K	16200	16900
La	78800	74200
Li	464	400
Mg	102	160
Mn	22400	9770
Na	2380	6590
Nd	14200	9990
Ni	756000	309000
Pr	4230	5120
Ti	43,7	85
Y	222	661
Yb	53,4	256
Zn	19200	11700
Zr	18,6	98,8

## 6. melléklet: Kémiai elemzések eredményei NiMH akkumulátor kísérleteknél

Elem	<2,5 mm szilárd NiMH akku [mg/kg]	2 órás kénsavas oldás [mg/l]	2+1 órás kénsavas oldás [mg/l]	A 2+1 órás oldatban maradt komponensek koncentrációja a NaOH-s kiejtés után [mg/l]
Al	8700	1050	1120	742
B	152	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Ca	545	29,3	18,1	1,65
Cd	55,9	26,6	26,8	9,61
Ce	52400	3680	3970	9,04
Co	73500	6900	7580	5060
Cr	28,8	0,52	0,52	0,3
Cu	15300	< 0,0008	< 0,0008	< 0,0008
Er	111	n.a.	n.a.	6,23
Eu	9,64	0,67	0,65	< 0,001
Fe	24100	2380	2740	1880
Gd	44,4	4,21	4,27	2,5
K	16200	1730	1880	1100
La	78800	6430	6840	32,4
Li	464	46,7	52,1	37,6
Mg	102	8,21	7,45	2,13
Mn	22400	2180	2400	1540
Na	2380	152	158	> 5 000
Nd	14200	1160	1240	6,29
Ni	756000	44400	49800	33600
Pr	4230	295	313	0,89
S	295	62000	69600	46400
Si	290	10,1	7,61	5,51
Ti	43,7	0,37	0,35	0,5
Y	222	13,2	13,3	4,6
Yb	53,4	2,47	2,32	1,1
Zn	19200	1720	1770	1190
Zr	18,6	n.a.	n.a.	n.a.

## 7. melléklet: Fémkihozatal a szub-szekvenciális kicsapatási kísérlet során nyert csapadékokban NiMH akkumulátor oldatának kicsapatással történő kezelésekor

Alkotó	Fémek kihozatala a csapadékban (%)							
	1,3 pH	1,6 pH	3,1 pH	5,5 pH	6,5 pH	8 pH	11 pH	Össz.
Cd	0,04	0,03	0,04	0,07	3,19	81,05	11,98	96,40
Ce	18,50	10,00	12,00	1,50	20,00	38,00	0,43	100,43
Co	0,01	0,01	0,03	0,25	5,33	80,40	5,21	91,23
Fe	0,02	0,03	0,53	4,67	15,62	60,30	1,55	82,73
Ga	16,85	9,01	10,88	1,56	19,29	37,24	0,38	95,21
Ge	17,96	9,00	10,00	2,27	24,00	37,00	0,25	100,48
Gd	20,07	10,00	12,00	1,97	22,00	34,00	0,31	100,35
La	16,38	9,00	11,00	0,85	17,00	45,00	1,00	100,23
Mn	0,01	0,01	0,02	0,04	2,23	30,26	48,38	80,96
Nb	0,53	0,28	3,70	35,53	2,64	16,55	2,46	61,69
Nd	17,41	9,00	11,00	2,35	24,00	36,00	0,23	100,00
Ni	0,02	0,01	0,04	0,49	9,00	84,00	6,90	100,46
Pr	18,95	10,05	12,00	2,08	23,00	34,00	0,28	100,36
Sm	11,61	6,00	8,00	4,03	31,00	39,50	0,21	100,35
Ti	0,43	0,41	5,99	33,60	0,36	6,76	0,34	47,89
Tm	2,91	1,51	2,71	14,03	33,94	30,34	4,52	89,97
Y	0,49	0,33	0,72	6,50	24,00	68,00	0,35	100,39
Yb	0,21	0,14	1,00	18,05	31,78	18,58	0,08	69,83
Zn	0,00	0,11	0,17	2,50	59,00	38,00	0,39	100,17
Zr	1,27	0,01	2,51	38,84	2,48	1,48	0,10	46,68

8. melléklet LCD kémiai kioldási kísérletekhez használt minta összetétel adatai

<b>Elemek</b>	<b>Koncentráció mg/kg</b>	<b>Elemek</b>	<b>Koncentráció mg/kg</b>
<b>Ag</b>	< 0,04	<b>Na</b>	145
<b>Al</b>	12 400	<b>Nb</b>	< 0,2
<b>As</b>	268	<b>Nd</b>	4,0
<b>Au</b>	17,5	<b>Ni</b>	96,4
<b>B</b>	5 810	<b>Os</b>	< 0,4
<b>Ba</b>	1 730	<b>P</b>	< 2
<b>Be</b>	< 0,004	<b>Pb</b>	< 0,2
<b>Bi</b>	< 0,5	<b>Pd</b>	< 0,1
<b>Ca</b>	7 310	<b>Pr</b>	< 0,3
<b>Cd</b>	< 0,02	<b>Pt</b>	< 0,2
<b>Ce</b>	9,2	<b>Re</b>	< 0,04
<b>Co</b>	13,1	<b>Rh</b>	< 0,08
<b>Cr</b>	267	<b>Ru</b>	< 0,3
<b>Cu</b>	128	<b>S</b>	282
<b>Dy</b>	< 0,1	<b>Sb</b>	< 2
<b>Er</b>	< 0,04	<b>Sc</b>	< 0,008
<b>Eu</b>	< 0,04	<b>Sm</b>	< 0,04
<b>Fe</b>	2 710	<b>Sn</b>	152
<b>Gd</b>	< 0,05	<b>Sr</b>	4 160
<b>Hf</b>	< 0,1	<b>Ta</b>	< 0,3
<b>Hg</b>	< 0,4	<b>Ti</b>	41,8
<b>Ho</b>	< 0,01	<b>Tl</b>	< 0,4
<b>In</b>	125	<b>Tm</b>	< 0,01
<b>Ir</b>	< 0,8	<b>V</b>	3,09
<b>K</b>	53,2	<b>W</b>	< 0,3
<b>La</b>	18,9	<b>Y</b>	3,93
<b>Li</b>	1,09	<b>Yb</b>	0,11
<b>Lu</b>	< 0,04	<b>Zn</b>	18,5
<b>Mg</b>	1 140	<b>Zr</b>	8,02
<b>Mn</b>	182		
<b>Mo</b>	20,2		

9. melléklet: Kutatást támogató projektek jegyzéke:

„REDILP”: Recycling of EAF Dust by an Integrated Leach-Grinding Process (Az elektromos ívkemencék szállóporának visszanyerése integrált lúgzási-őrlési eljárással) EU-6. CRAFT Kutatási keretprogram, SME-2003-1-509714, 2004-2007

„CriticEI”: Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására - TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 projekt

„RING2017”: „Fenntartható Nyersanyag-gazdálkodási Tematikus Hálózat – RING 2017”; EFOP-3.6.2-16-2017-00010

Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program, Tématerületi Kiválósági Program (TKP) 2020, Kritikus elem modul