

LFP típusú Li-ion akkumulátorok eljárástechnikai alapvizsgálata a fenntartható reciklikálásuk érdekében* – 1. rész

Basic procedural technical examination of LFP type Li-ion batteries in order to ensure their sustainable recycling* – Part 1

SPEKKER DORINA
ENTHTI környezetmérnök, BSc
E-mail: dorina.spekker01@gmail.com

Az akkumulátorok kérdésköre globálisan aktuálisnak számít az akkumulátor egész életciklusára vetítve, ugyanis mindennapi életünk során már minden eszköz kezd az idő előrehaladtával vezeték nélkülivé válni, amely mobilitásnak az akkumulátor a kulcsa. Az akkumulátor azonban már a szükséges nyersanyagok szempontjából is kihívást jelent, ugyanis nagymértékben tartalmaz kritikus elemeket, amelyek közé sorolhatóak például a ritkaföldfémek is. A reciklás ezen problémát igyekszik megoldani már évtizedek óta, a másodlagos nyersanyagok előállításával. Ezen elektronikai hulladéktípus tehát nagyon is értékesnek mondható, és elterjedésének köszönhetően néhány éven belül a hulladékiparban is tömegesen meg fog jelenni, ezért a feldolgozásának kutatása, fejlesztése és elsajátítása elkerülhetetlen.

TDK-dolgozatom során az akkumulátorok számos típusa és fajtája közül a lítium-vasfoszfát akkumulátorra esett a választásom, a következő okok miatt. Az LFP típusú akkumulátorok jelentős mennyiségben kerülnek felhasználásra az elektromobilitásban, ami nagy mennyiségű gyártásközi és amortizációs hulladék megjelenésével is jár (Hu, Li és Peng, 2012). Azonban az ezen hulladékokból kinyerhető érték viszonylag kicsi, leginkább csak a Li visszanyerésére törekednek H_2O_2 , nátrium-hipoklorit és egyéb erélyes vegyületek felhasználásával (Wang és Wu, 2017). Ezért érdemes lenne a klasszikus erős vegyszert vagy nagy energiabefektetést igénylő kohászati eljárások helyett olcsóbb és környezetbarátabb irányokba fejleszteni, megvalósítva a „zöld kémiát”.

A szelektív Li kioldását bakteriális oxidációval is meg lehetne oldani, bioszolubilizálás keretében (Chung-Yen és társai, 2021; Misra és társai, 2022). Az LFP típusra azért is esett a választásom, mert korábbi kutatómunkáim során az Intézet Biológiai Eljárástechnikai Laboratóriumában elérhető és kultiválható acidofil baktériumokkal dolgoztam, amelyek tápanyagának fő összetevője a vas(II)szulfát, így azt feltételeztem, hogy az LFP-akkumulátor aktív anyagának vastartalma kiegészítő tápanyag forrásként szolgálhat, így csökkentve az inhibitor hatását. Az említett baktériumok használata az iparban nem újkeletű, ugyanis a bányászat már alkalmazta őket, például réz (Gentina és Acevedo, 2013) vagy arany bányászatára (Gahan és társai, 2012). Ebből kiindulva a baktériumok alkalmazása a modern kor kihívásaira is megoldás lehet, legyen szó olyan bonyolult szerkezetű elektronikai hulladékról, mint az akkumulátorok, a nyomtatott áramkörti lapok vagy a katalizátorok. Ezen akkumulátor típusból mintához, a Kar által létrehozott új képzési forma, a kooperatív képzés keretében jutottam hozzá.

Kulcsszavak: Li-ion akkumulátor, fenntartható reciklikálás, eljárástechnikai alapvizsgálat

* A BKL szerkesztősége a szerkesztőbizottság javaslata alapján helyt ad olyan TDK-dolgozatoknak, amelyek eredményesen szerepeltek a fiatal kutatók versenyében. Az alábbiakban közreadott publikáció 2025-ben 2. helyezést ért el, szerzője előadói díjat nyert. – *A Szerk.*

The BKL editorial board, based on the proposal of the editorial board, grants TDK theses that have successfully participated in the young researchers' competition. The publication published below achieved 2nd place in 2025, and its author won a speaker award. – *The Editor.*

The issue of batteries is getting more and more a global issue, projected over the entire life cycle of the battery. In our daily lives, all devices are becoming wireless over time, and the battery is the key to this mobility. However, the battery also poses a challenge in terms of the necessary raw materials, as it contains a large amount of critical elements, including rare-earth elements. However, recycling has been trying to solve this problem for decades by producing secondary raw materials. This type of electronic waste is therefore said to be very valuable, and due to its spread, it will appear in large numbers in the waste-processing industry within a few years, so research, development and mastering its processing are inevitable. During my TDK theses, I chose the lithium iron phosphate battery among many types of batteries, for the following reasons. LFP batteries are used in significant quantities in electromobility, which also results in the appearance of a large amount of technological and depreciation waste (Hu, Li, Peng, 2012). However, the value that can be extracted from these wastes is relatively small, mostly only the recovery of Li is sought using H_2O_2 , sodium hypochlorite and other strong compounds (Wang and Wu, 2017). Therefore, it would be worthwhile to develop cheaper and more environmentally friendly methods instead of classical strong chemicals or metallurgical processes requiring high energy investment, implementing "green chemistry". Selective Li extraction could also be solved by bacterial oxidation, within the framework of biosolubilization (Chung-Yen et al., 2021; Misra et al., 2022). I also chose the LFP type because previously, in the Institute's Biological Process Technology Laboratory I worked with acidophilic bacterias, whose main nutrient component is iron(II) sulfate, so I assumed that the iron content of the active material of the LFP battery could serve as an additional nutrient source, thus reducing the inhibitor effect. The use of the mentioned bacteria in the industry is not new, as they have already been used for example, for mining copper (Gentina and Acevedo, 2013) or gold (Gahan et al., 2012). Based on this, the use of bacteria can also be a solution to the challenges of the modern age, whether it is about electronic waste with such a complex structure as batteries, printed circuit boards or catalysts. I obtained a sample of this battery type from an e-waste recycler company, within the framework of so called cooperative training, which is a new training form at the Faculty. Furthermore, the battery was manually disassembled and chemically analyzed at the company, and a consultation opportunity was also provided within the framework of the training.

Keywords: Li-ion battery, procedural technical basic examination, sustainable recycling

1. Akkumulátorok fejlődéstörténete

1.1. Mérőföldkövek, trendek

Alessandro Volta, olasz fizikus és vegyész 1800-ban feltalálta az első elektromos elemet, amelyet a modern akkumulátor elődjeként tartanak számon. Az első ólom-sav alapú újratölthető akkumulátort (más néven „másodlagos cella” vagy „akkumulátor”) Franciaországban fejlesztették ki, a 19. század közepén. Ezen fejlesztés előtt minden akkumulátor elsődleges cella volt, vagyis nem lehetett újratölteni. 1899-ben a svéd Waldemar Jungner találta fel a nikkelt-kadmium (NiCd) akkumulátort, amelyhez pozitív elektródaként (katódként) kadmiumot, negatív elektródaként (anódként) pedig nikkelt használt. Az anyag magas költsége azonban az ólomhoz képest korlátozta a felhasználását. Mindazonáltal ez nem változtatott azon a tényen, hogy a NiCd volt az egyetlen újratölthető akkumulátor a hordozható alkalmazásokhoz. 1817-ben egy svéd kémikus, Johan August Arfwedson fedezte fel a lítiumot úgy, hogy sóként izolálta. 1912-ben a

lítiumelemek kutatása egy amerikai vegyész, Gilbert Newton Lewis kísérleteivel kezdődött meg. A lítiumion-akkumulátorok kutatása az 1970-es és 1980-as években mérőföldkőhöz ért: kifejlesztették az újratölthető lítium-akkumulátorokat lítium-kobalt-oxid ($LiCoO_2$) katód és grafit anód használatával. Az 1990-es években Európában a környezetvédők aggódni kezdtek a NiCd gondatlan ártalmatlanításából eredő károk miatt. A 2006/66/EK akkumulátor-irányelv jelenleg korlátozza a NiCd akkumulátorok értékesítését az Európai Unióban, kivéve a speciális ipari felhasználásokat, ahol nem helyettesíthetők. Alternatív megoldás a nikkelt-fémhidrid (NiMH) akkumulátor, amely környezetbarátabb és hasonló a NiCd-hoz, de ritkaföldfémeket tartalmaz. Napjainkban a legtöbb kutatási tevékenység a lítium alapú rendszerek fejlesztésére irányul, amelyet először a Sony vezetett be, mikor 1991-ben Asahi Kasei-jel közösen piacra dobták az első kereskedelmi forgalomban kapható lítiumion-akkumulátort. A lítiumion-akkumulátor technológia 1997-ben egy stabilabb polimer alapú

megoldással lett gazdagabb, a hőstabilitás biztosítása érdekében. 2002-ben a tudósok kifejlesztették az első laminált lítiumion-akkumulátorokat, amelyek alkalmasak voltak a hordozható eszközökhöz létrehozásához. A mobiltelefonok, laptopok, digitális fényképezőgépek, elektromos szerszámok és orvosi eszközök táplálásán kívül a lítiumion-akkumulátorokat elektromos járművekben és műholdakban is használják. Ennek az akkumulátor típusnak számos előnye van, különösen a nagy fajlagos energiasűrűsége, egyszerű töltése és alacsony karbantartási költsége. 2019-ben M. Stanley Whittingham, brit-amerikai vegyész; Akira Yoshino, japán vegyész és John B. Goodenough, amerikai anyagtudós és fizikus kémiai Nobel-díjat kaptak a lítiumion-akkumulátor fejlesztéséért. Munkájuk nagyban hozzájárult a vezeték nélküli elektronika korszakának meghirdetéséhez. (web: Blackridge, 2022; web: EnersysTM; 2021).

A jelenlegi piacon, az akkumulátor kémiai összetétele (aktív anyagok) alapján 3 csoportot különböztetünk meg:

- ❑ NiMH: nikkelfémhidrid tölthető akkumulátorok;
- ❑ LiPO: lítium-polimer tölthető akkumulátorok;
- ❑ LIB: lítiumion tölthető akkumulátorok ezen csoportja, amely a legelterjedtebbnek mondható, pedig további hat típusra bontható:
 - LCO: lítium-kobalt-oxid (LiCoO_2);
 - LMO: lítium-mangán-oxid (LiMn_2O_4);
 - NMC: lítium-nikkel-mangán-kobalt-oxid (LiNiCoO_2);
 - LFP: lítium-vas-foszfát (LiFePO_4);
 - NCA: lítium-nikkel-kobalt-alumínium-oxid (LiNiCoAlO_2);
 - LTO: lítium-titanát (Li_2TiO_3).

1. táblázat. A jellemző katódokat tartalmazó Li-ion akkumulátorcellák anyagmérlegei (Gaines, Richa és Spangenberg, 2018). (Az aktív katódanyag elemi összetétele duplán bekeretezve szerepel.)

	NMC(111)	NMC(622)	NMC(811)	LCO	NCA	LMO	LFP
Active cathode material	34.1%	31.8%	31.1%	35.3%	30.4%	40.1%	32.2%
Elemental composition of active cathode material							
Li	7.86%	7.82%	7.79%	7.09%	7.22%	3.84%	4.40%
Co	20.21%	12.07%	6.02%	60.21%	9.20%	...	...
Ni	20.13%	36.07%	47.93%	...	48.87%	...	...
Mn	18.84%	11.26%	5.61%	...	...	60.77%	...
Al	...	...	...	...	1.40%	...	...
Fe	...	...	...	...	...	...	35.40%
P	...	...	...	...	...	...	19.63%
O	32.95%	32.78%	32.66%	32.69%	33.30%	35.39%	40.57%
Graphite	19.0%	20.7%	20.6%	18.5%	22.0%	13.8%	16.6%
Carbon black	2.3%	2.1%	1.7%	2.4%	2.1%	2.7%	2.2%
Binder: PVDF	2.9%	2.9%	3.6%	3.0%	2.9%	3.0%	2.7%
Copper	16.4%	16.8%	15.7%	16.1%	16.9%	15.7%	14.5%
Aluminum	8.2%	8.4%	8.0%	8.1%	8.4%	7.9%	7.5%
Electrolyte: LiPF ₆	2.2%	2.2%	2.6%	2.2%	2.3%	2.2%	3.3%
Electrolyte: EC	6.20%	6.30%	7.20%	6.00%	6.30%	6.10%	9.40%
Electrolyte: DMC	6.2%	6.3%	7.2%	6.0%	6.3%	6.1%	9.3%
Plastic: polypropylene	1.9%	1.9%	1.8%	1.8%	1.9%	1.8%	1.7%
Plastic: polyethylene	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.2%
Plastic: polyethylene terephthalate	0.3%	0.3%	0.4%	0.3%	0.3%	0.3%	0.4%

NMC: lithium nickel manganese cobalt oxide; LCO: lithium cobalt oxide; NCA: lithium nickel cobalt aluminum oxide; LMO: lithium manganese oxide; LFP: lithium ferrous phosphate.

Az akkumulátor szerkezete alapján, pedig az alábbiak szerint csoportosíthatók az akkumulátorok:

- hengeres;
- prizmás;
- zsebes/tasakos.

Felhasználás szerint lehet:

- teljesítmény cella: rövid ideig, nagy áramterhelést biztosít;
- energiacella: hosszú ideig, kisebb, tartós áramot szolgáltat.

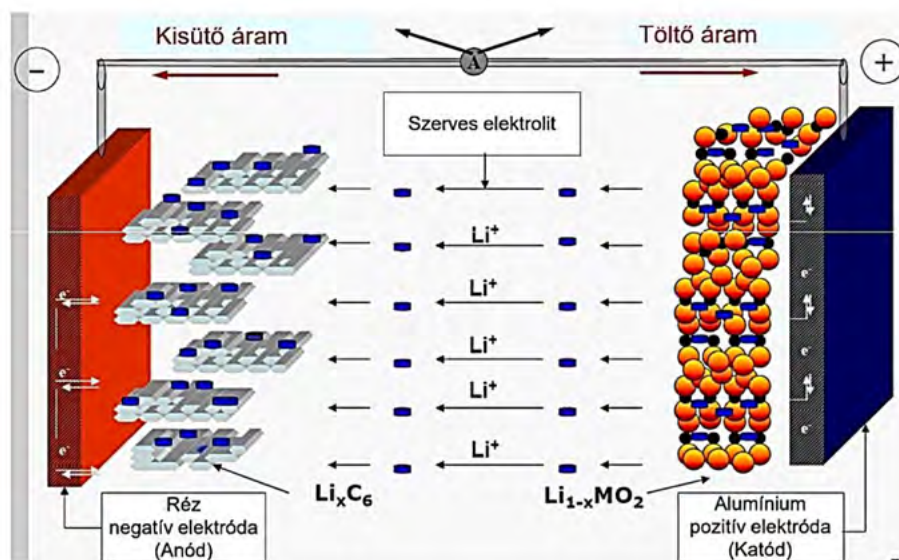
(web: Blackridge; 2022; web: TME; 2021)

1.2. Li-ion akkumulátorok, különös tekintettel a lítium-vas-foszfát típusú akkumulátorokra: működési elv, felépítés, kémiai összetétel

A Li-ion akkumulátorok elterjedésüket számos előnyüknek köszönhetik. Más típusú akkumulátorokkal szemben, például, nagyon magas a fajlagos energiájuk, energiasűrűségük, sőt az egyik legjobb energia-tömeg aránnyal rendelkeznek. Más típusú akkumulátorokkal szemben több töltés-lemerítés ciklust is kibírnak. Időszakos kisütésre nincs szükség esetükben, ugyanis nem mutatnak memória effektust, továbbá az önkisülési rátájuk is alacsony, kevesebb mint fele a NiCd és NiMH típusú akkumulátorokénak. Mindezeket túl karbantartási igényük is alacsonynak mondható, azaz kevésbé költséges és egyszerűbb, mint más akkumulátoroknál. Ez részben annak is köszönhető, hogy kis tömegű akkumulátorok. Az előnyöknek azonban ára van, ugyanis a Li-akkumulátorok a legdrágábbak a piacon, ennek ellenére egyre nagyobb a kereslet irántuk, hiszen sokféle felhasználási célnak megfelelnek. Hátrányuknak betudható, hogy a gyártásukhoz szükséges nyersanyagok beszerzése kockázatos, mind környezetvédelmi, mind ellátottsági szempontból, ugyan-

is jelenleg az akkumulátorok alkotóinak bányászata és a kinyerés mértéke nem tudja felvenni a versenyt az ellátás igényeivel, amely tényállás különösen igaz a lítiumra és színesfémekre, mint a kobalt vagy a nikkel, amelyek az 1. táblázatban is láthatóak. Az akkumulátorokról általánosságban elmondható, hogy amikor nincsenek használatban akkor is öregsznek, azonban a Li-ion akkumulátoroknál ez a teljesítménycsökkenés sokkal lassabban következik be. Magas fajlagos energiájuk miatt, valamint a feszültség és áram korlátozása végett szükséges egy védőáramkörrel együtt működtetni őket, továbbá védőburkolatot is igényelnek a biztonságos töltési határ fenntartásához. Az ilyen típusú akkumulátorokra szigorú szállítási előírások vonatkoznak, mert amellett, hogy veszélyes anyagok, hőmérsékletre érzékenyek, ami azt jelenti, hogy ha magas hőnek vannak kitéve hamar tönkremennek, emellett amennyiben sérül a szeparátor réteg, a gyúlékony, folyékony elektrolit miatt magas a robbanási és kigyulladás kockázatuk. Törékenyséjük és az átlukadás magas veszélye miatt nem megfelelő lerakás vagy újrahazsnosítás esetén potenciális környezetszennyezők (web: Blackridge, 2022; web: TME, 2021).

Az akkumulátor egy olyan eszköz, amely alapvető elektrokémiai egységet tartalmaz, amelyet villamos energiát szolgáltató cellának neveznek. Az akkumulátor fő összetevői a következők: pozitív elektróda (azaz katód, amikor lemerült, kisült); negatív elektróda (azaz anód, amikor lemerült vagy kisült); elválasztó/szigetelő réteg (szeparátor); két áramkollektor (pozitív és negatív) és elektrolit. Elektrolitnak nevezzük azokat a vegyületeket, amelyeknek vizes oldata vagy olvadáka, mozgékony töltéshordozó – anionok és kationok – révén elektromos áram vezetésére képesek. Az elektrolit oldatokat vagy olvadékokat ionvezetők-

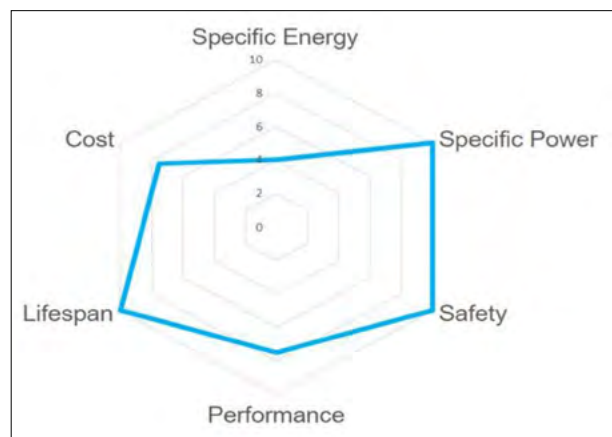


1. ábra. A Li-ion akkumulátor felépítése és működési elve (web: EnersysTM)

nek is nevezzük. Az elektrolit lehet vizes vagy szerves oldat, ez utóbbi esetben elkerülhetők az anód és az elektrolit közötti reakciók. Az anódon és a katódon található a lítium, amely az első akkumulátoroknál még elemi formában volt jelen, ma már Li-vegyületként, a többszöri használat és hatékonyság érdekében. A szigetelő az anód és a katód között helyezkedik el, amely megakadályozza a fizikai érintkezést és a rövidzárlatot, miközben az elektrolit lehetővé teszi az ionok átadását az elektródák között (Eronen, 2017; Minos, 2023; Szabó, 2018). Egy Li-akkumulátor általános felépítése a 1. ábrán látható.

Noha sok különféle típusú Li-ion akkumulátor létezik, közös jellemzőjük az elektródok közötti Li^+ -ion-transzport egy általában szerves alapú, folyékony vagy szilárd, illetve polimer géles elektroliton keresztül (Wang és Wu, 2017). Ez az iontranszport a kisülés esetében a katód (pozitív elektród), töltés esetén pedig megfordítva, az anód (negatív elektród) felé zajlik. Egy cellában elektrokémiai oxidációs-redukciós reakció közvetlenül átalakítja az aktív anyagok kémiai energiáját elektromos energiává. Az elektrokémiai reakció során a negatív elektród vagy anód oxidálódik, és a pozitív elektród vagy katód redukálódik. Az oxidáció az elektronok elektródról elektrolitba történő átvitelével történik, redukcióról pedig akkor beszélünk, amikor elektronok kerülnek át az elektrolitból az elektródra. Az elektrolit pozitív töltésű lítiumionokat szállít az anódról a katódra és fordítva a szeparátoron keresztül. Az akkumulátorokban töltés során a katód aktív anyagából kilépnek a lítiumionok, továbbá az átmeneti fémionok magasabb oxidációs állapotba kerülnek (oxidálódnak), és az így keletkezett elektron követi a lítiumiont. A lítiumionok mozgása szabad elektronokat hoz létre az anódban, ami töltést hoz létre a pozitív áramkollektoron. Az elektromos áram ezután az áramkollektorból egy táplált eszközön (mobiltelefonon, számítógépen stb.) keresztül a negatív áramkollektorba folyik. A szeparátor blokkolja az elektronok áramlását az akkumulátor belsejében. A Li-ion akkumulátor a lítium mellett más fémekkel együtt látja el feladatát, amely fémek az akkumulátor felépítését bemutató szolgáló 1. ábrán is láthatóak (Eronen, 2017; Minos, 2023; Szabó, 2018).

TDK-munkám során mintaként használt akkumulátortípus az LFP-akkumulátor volt, amely 1996 óta ismert, ugyanis a foszfát, mint katódanyag felfedezése ebben az évben vezetett az újratölthető lítium-akkumulátorok kifejlesztéséhez az egyik jól ismert akkumulátoranyaggal együtt alkalmazva. Jelenleg a kínai akkumulátoripar gyártja legnagyobb mértékben ezen típusú akkumulátort, amelynek mennyisége igen számottevő a piacon. A lítium-vasfoszfát LiFePO_4 (LFP) akkumulátor jó elektrokémiai teljesítményt nyújt bizonyos túltöltési és teljes töltési feltételek mellett.



2. ábra. LiFePO_4 akkumulátorok karakterisztikája (web: Blackridge, 2022)

Az akkumulátornak alacsonyabb a névleges feszültsége, mint a kobaltban dús lítiumion-akkumulátoré. Az LFP-akkumulátorokat főként energiatárolásra és egyéb olyan esetekben használják, amelyek magas szintű biztonságot, nagy teljesítményt és hosszú élettartamot követelnek meg. Az akkumulátorkémia fejlődése lehetővé tette a hagyományosan használt akkumulátorok cseréjét, így például az LFP-akkumulátor helyettesítheti az ólom-savas indítóakkumulátort, ugyanis négy sorba kötött LFP-akkumulátor cella ugyanakkora feszültséget képes előállítani, mint hat sorba kötött ólom-savas cella (web: Blackridge, 2022).

A 2. ábrán látható szempontok szerint következőképpen írhatóak le az LFP-akkumulátor tulajdonságai:

- ❑ **Költség [cost]:** A nyersanyagok költségét, valamint a ritkaságból és a technológiai összetettségből adódó költségeket tekintve viszonylag magas áron beszerezhető akkumulátor típus az LFP.
- ❑ **Élettartam [lifespan]:** Az élettartam azon ciklusok számát jelenti, amelyek a kapacitás kritikusán alacsony csökkenését eredményezik. Az LFP-akkumulátor legkiemelkedőbb tulajdonsága a magas élettartam.
- ❑ **Teljesítmény [performance]:** A teljesítmény a kapacitásra, feszültségre és ellenállásra vonatkozik, és azt jelzi, hogy az akkumulátor milyen jól teljesít széles hőmérséklet-tartományban. Az LFP-akkumulátor ebből a szempontból strapabírónak mondható.
- ❑ **Biztonság [safety]:** A kockázati tényezők, mint például a hőkezelés, hőmérsékleti küszöb, meghatározzák, hogy az akkumulátor alkalmazása mennyire biztonságos különböző körülmények között. Ezen túlmenően az akkumulátorhoz felhasznált anyagok hőstabilitása is szükséges a termikus átfutási kockázat csökkentéséhez. Az LFP-akkumulátor másik

kiemelkedő tulajdonsága ebben rejlik, ugyanis megfelelő alkalmazás mellett biztonságosnak tekinthető.

- ❑ *Fajlagos energia [specific energy]*: Általában wattóra per kilogrammban (Wh/kg) fejezik ki. A fajlagos energia (gravimetrikus energiasűrűség) azt jelenti, hogy egy rendszer mennyi energiával rendelkezik a tömegéhez képest. Ez az arány LFP-akkumulátorok esetén alacsony.
- ❑ *Fajlagos teljesítmény [specific power]* (nagy áram vagy terhelés leadásának képessége): Általában watt per kilogrammban (W/kg) fejezik ki. A fajlagos energia az adott tömegben lévő teljesítmény mennyiségére vonatkozik. Bár az LFP-akkumulátorok fajlagos energiája alacsony, fajlagos teljesítményük kiemelkedően magas.

Összességében tehát az LFP-akkumulátor úgy írható le, mint egy fokozott biztonságú, termikus stabilitással és nagy fajlagos teljesítménnyel rendelkező akkumulátor, amely hosszú ciklus élettartammal és alacsony fajlagos energiával bír (web: Blackridge, 2022).

A LiFePO_4 akkumulátorok nem tartalmaznak higanyt, kadmiumot, ólmot vagy más mérgező nehézfémeket, a többi elterjedt akkumulátor típusával szemben, ezért gyakran nevezik környezetbarát „zöld akkumulátoroknak”. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a LiFePO_4 akkumulátorok teljesen nem szennyező termékek, mivel fémeket, mérgező elektrolitokat, szerves vegyi anyagokat és műanyagokat tartalmaznak, amelyek szintén komoly biztonsági és környezetvédelmi problémákhoz vezethetnek, ha nem megfelelően ártalmatlanítják őket (Omar és Sohrab, 2015). Azonban a mi célunk Európában, az ártalmatlanításon túl, a reciklálás, vagyis az értékes anyagok kinyerése.

Az LFP típusú akkumulátor reciklálását illetően a (szakirodalmi) 2. táblázat mutatja az LFP-akkumulátor összetételét („black mass”) és az ahhoz tartozó technológiát.

1.3. Akkumulátor újra hasznosításánál alkalmazott eljárások

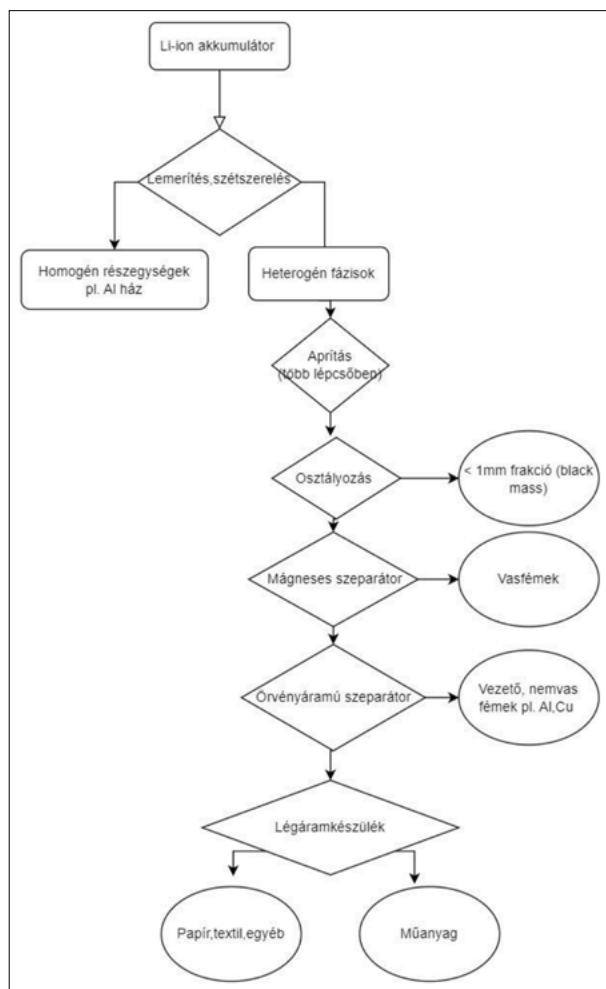
Jelenleg az elhasznált Li-ion akkumulátorok kezelésének fő lehetőségei az energia tárolására az újrafelhasználás vagy a piro- és hidrometallurgiai módszerekkel történő fémvisszanyerésre irányuló feldolgozás, amíg egyes országokban azonban csak a hulladéklerakás marad. A hulladéklerakás szennyezést okozhat, mivel a Co, Li, Fe, Mn és Cu lassan kimosódhatnak a talajba, a talajvízbe vagy a felszíni vizekbe, így ez nem maradhat a kezelési opciók között a jövőben. Azonban a kivont elektromos járművek akkumulátorainak újrafelhasználása perspektivikus opció, hiszen ezek az akkumulátorok továbbra is az eredeti kapacitásuk 70–80%-val rendelkeznek (Wang és Wu, 2017). Továbbá a Li-ion akkumulátorok növekvő piaci részesedése a másodlagos akkumulátorpiacon és elektromos járművekben történő alkalmazása miatt vált szükségessé az elhasznált akkumulátorok újra hasznosítása. Az elhasznált lítiumion-akkumulátorok száma naponta növekszik, ami egyedülálló üzleti lehetőséget kínál az értékes fémek kinyerésére és újra hasznosítására a kimerült lítiumion katódanyagokból. (Chung-Yen és társai, 2021; Mishra és társai, 2022)

1.3.1. Mechanikai eljárások

A hulladékká vált Li-ion akkumulátorok újrahasznosítási folyamatának első lépése általában az akkumulátorok típus szerinti válogatása, ezután kisütésen mennek keresztül, hogy gátolják a levegőnek kitett töltött elektródák heves reakcióit. A kisülés során a pozitív töltésű lítiumionok az anódról az elektroliton és a szeparátoron keresztül a katódra jutnak, így lítiummal dúsított katódanyag keletkezik, amelynek kinyerése elsődleges eljárástechnikai cél. A lemerített akkumulátorok ezután szétszerelésen és/vagy aprításon mennek keresztül (Chung-Yen és társai, 2021). A mechanikai előkészítésre azért van szükség, mert az akkumulátorból, mint összetett szerkezetből, homogén összetételű anyagi fázisokat (szemcséket) szükséges létrehozni, hogy kémiai,

2. táblázat. LFP-akkumulátor „black mass” összetételek és reciklálási technológiák (saját szerkesztés)

Cikk	(Yadava és társai, 2020)	(Li és társai, 2017)	(Huang és társai, 2016)
	Összetétel		
Li-tartalom	2%	3.85 %	$4.35 \pm 0.05\%$
Fe-tartalom	22%	30.80 %	$17.18 \pm 0.12\%$
P-tartalom	nincs adat	17.05 %	$9.36 \pm 0.07 \%$
Reciklálási technológia	mechanikai előkészítés → lúgzás → precipitálás	lúgzás → mosás → hő- kezelés → kénsavas kezelés	lúgzás → flotálás → precipitálás

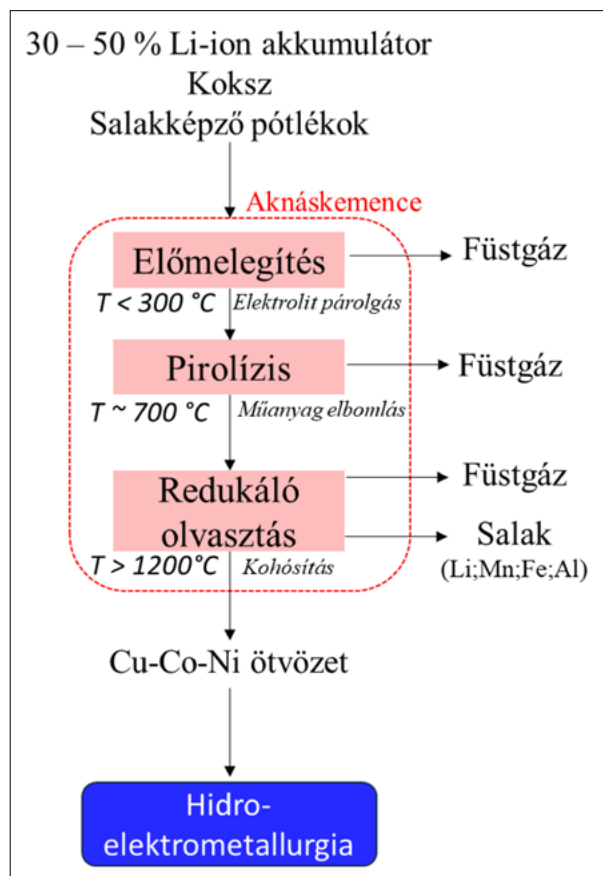


3. ábra. Mechanikai előkészítés általános folyamatábrája (Csöke és társai, 2013 alapján)

esetleg biológiai eljárások alkalmazásával az alkotó anyagok (elemek) közvetlenül vagy vegyület formájában visszanyerhetők legyenek (Nagy, 2022). Az aprítás történhet nedvesen vagy száraz módon is (pl. védőgáz közegben) a kigyulladás elkerülése érdekében. Továbbá a mechanikai előkészítés során a veszélyes anyagokat tartalmazó elektrolit eltávolítását is meg kell oldani. Az aprítás fő célja a „black mass” feltárása (egyfajta szelektív szemcseméret-csökkentés), annak érdekében, hogy a szemcseméret szerinti leválasztása megtörténhessen, ugyanis ez az anyag tartalmazza az akkumulátor legértékesebb elemeit (Nagy, 2022).

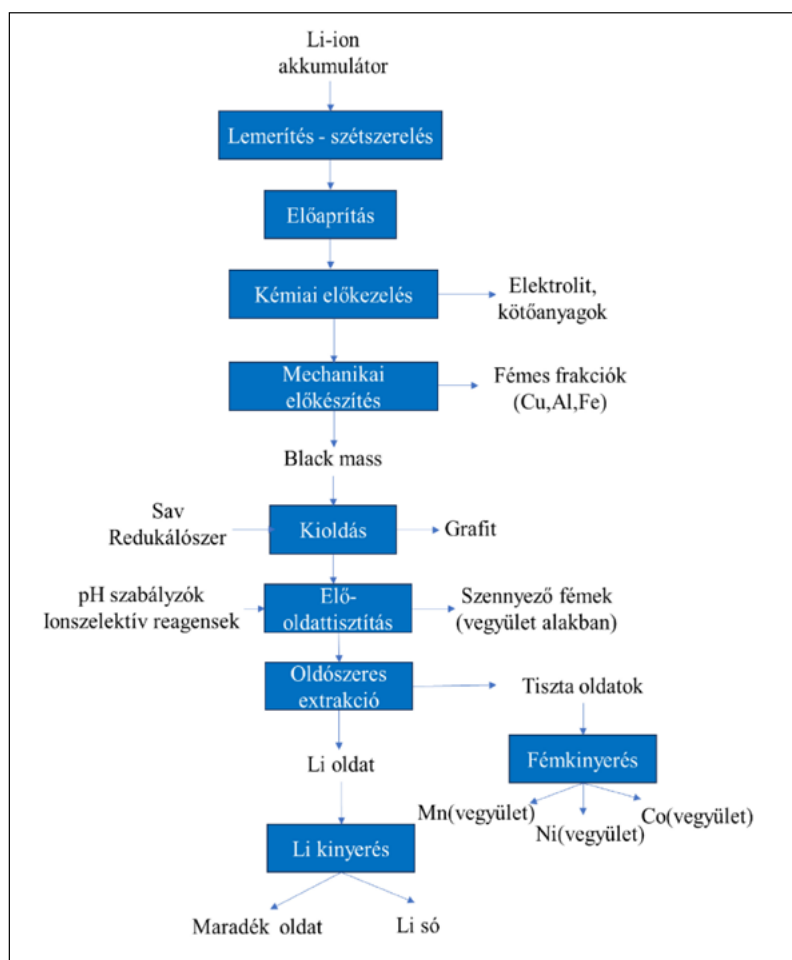
1.3.2. Termikus eljárások

A kisütött és mechanikai feldolgozáson már átesett akkumulátor anyagok termikus, vagy más terminológiában termokémiai feldolgozása általában az elektrolit és a szerves kötőanyagok eltávolításával kezdődik. Ez utóbbira azért van szükség, mert a katód alumíniumfóliára az aktív anyag olyan ragasztókkal van felvíve, mint például a PVDF [polivinilidén difluorid] és elektrolit keveréke (Tian és társai, 2016).



4. ábra. Termikus kezelés általános folyamatábrája (Dobó és társai, 2023 alapján)

A PVDF eltávolítása – ami lehetővé teszi az elektród aktív anyagoknak a kollektor fóliákról való hatékony mechanikai eltávolítását – 400–600 °C-on történő hőkezeléssel érhető el. Az elektrolit szerves oldószer fázisa vákuumdesztillációval eltávolítható, és az így kapott anyag a szerveskémiai iparban felhasználható. (Chung-Yen és társai, 2021). A szerves alkotók eltávolítása után – vagy azzal egybekötve – pirometallurgiai módszerekkel történhet az értékes fémek visszanyerése. A pirometallurgiai folyamatok előnyei a nagy termelékenység, a nyersanyaggal szemben való relatív igénytelenség. Ugyanis a pirometallurgiai feldolgozás során a Li-ion akkumulátor hulladék nem igényel előzetes lemerítést, sőt mechanikai feltárás nélkül, egész akkumulátorcellák is használhatók mint betétanyag. Hátránya azonban, hogy egy kohászati üzem felépítése nagy kezdeti beruházást igényel. Mivel a Li-ion akkumulátorok jelentős mennyiségben tartalmaznak szenet, alumíniumot és vasat, a karbon- és metallo-termikus redukációs eljárások kézenfekvő feldolgozó módszerek. Ezen eljárások esetén az akkumulátor C-, Al- és Fe-tartalma mint fűtő- és redukálószer hasznosul, míg a redukció terméke egy CuCo-Ni vagy Co-Ni ötvözet lesz. A Li jelentős része a szállópor fázisba, míg kisebb része a salakba kerül. Az olvasztás során keletkező füstgázok a klasszikus – már jól ismert és



5. ábra. Kémiai kezelés általános folyamatábrája (Dobó és társai, 2023 alapján)

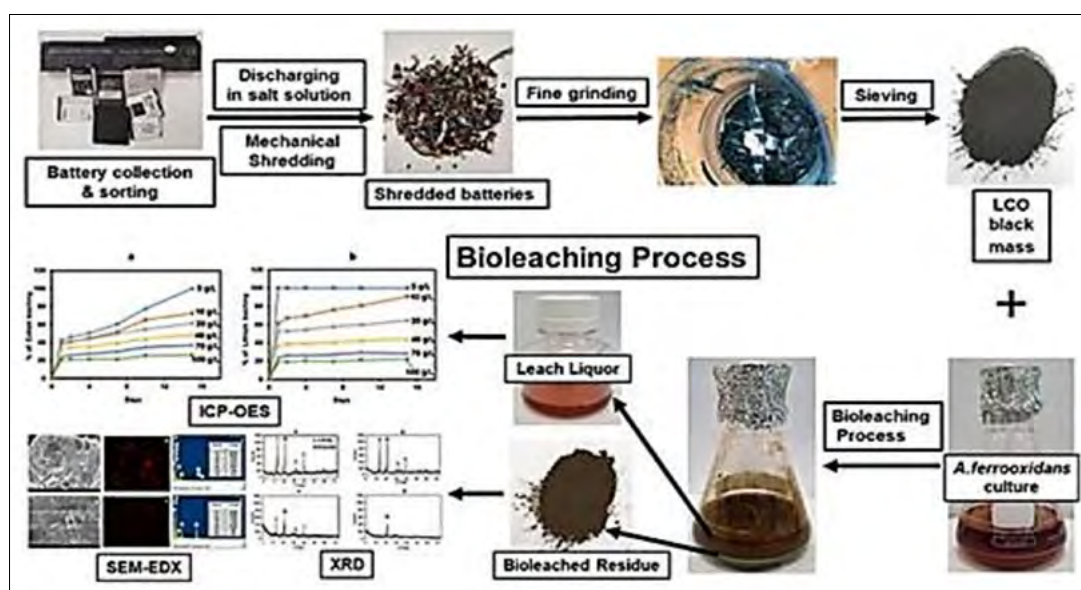
hatékonyan alkalmazott – füstgáztisztító eljárásokkal kezelhetők. Azonban az olvasztás fő terméke, a kevert ötvözet, csupán hidro-elektrometallurgiai módszerekkel dolgozható fel és alakítható át ismét tiszta fémekké

vagy fémvegyületekké (Dobó és társai, 2023; Guoxing és társai, 2016; Ren és társai, 2017; Xiao és társai, 2017). A legelterjedtebb pirometallurgiai feldolgozó módszer folyamatábráját mutatja a 4. ábra.

1.3.3. Kémiai eljárások

Az akkumulátorok mechanikai előkészítés után, termokémiai úton történő feldolgozás helyett, oldatkémiai – vagy hidrometallurgiai – úton is feldolgozhatók. A pirometallurgia helyett, vagy azzal kombinálva az akkumulátor hulladékok feldolgozásában fontos szerepet tölt be a hidrometallurgiai extrakciós eljárás (5. ábra). Kevésbé energiaigényes alternatívát jelent, és alacsonyabb tőkeköltséggel lehet számolni ezen eljárás esetében. A hidrometallurgiai módszerek alkalmasak az értékes fémek, köztük a lítium, hatékony kinyeréséhez az elektródahulladékból. A hidrometallurgiai eljárások során savas, lúgos vagy semleges vizes oldatok segítségével nyerik ki a fémeket. A hidrometallurgiai folyamatok első lépése a kioldás, amely művelet során a „black mass” értékes fémtartalmát vizes fázisba viszik.

Ezt követően történik a szennyező ionok (Fe, Cu) elválasztása az értékes – kinyerni kívánt – fémek mellől, amelyet rendszerint hidrolitikus kicsapattal kombinált oldószeres extrakcióval va-



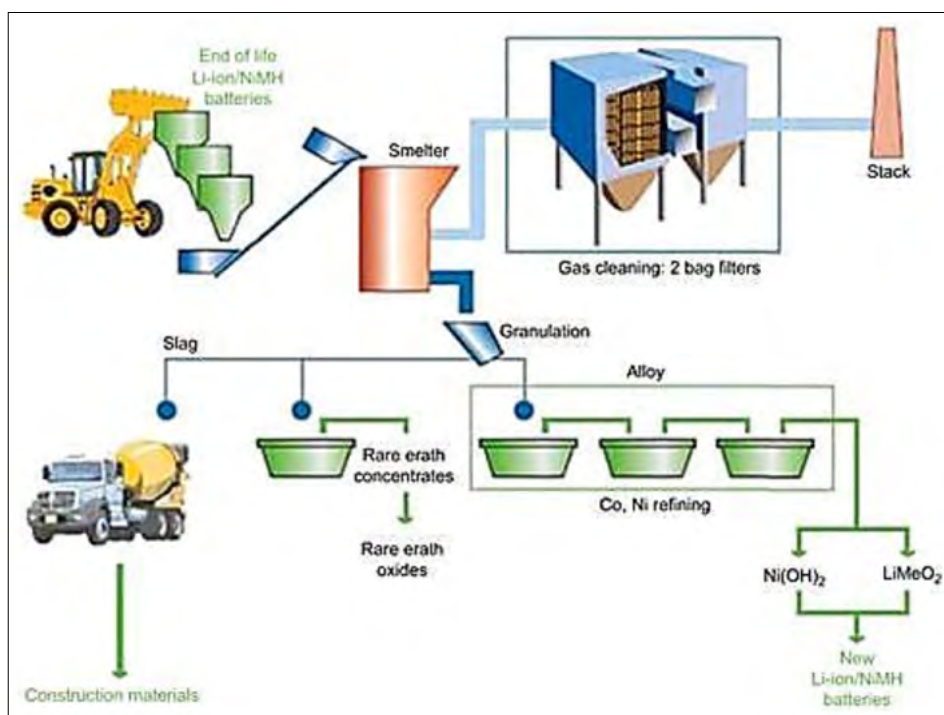
6. ábra. Biológiai eljárás akkumulátorokra (Roy és társai, 2021)

lósítanak meg. Ezt követi az értékes fémek (Co, Ni, Mn és Li) egymástól való elválasztása, szelektív ioncserélő reagensekkel. Ezek általában valamilyen szénhidrogén-származékban (pl. kerozin) oldott szerves kelátképző, kationcserélő reagensek. A szerves fázisban szelektíven megkötött fémionok egyszerű savas oldatokkal ismét a vizes fázisba vihetők, ahonnan kikristályosítással, precipitációval vagy elektrolitikus redukcióval kinyerhetők tiszta fémek vagy fémvegyületek formájában. Elhasznált Li-ion akkumulátorokra a gyakran alkalmazott reagens a néhány százalék H_2O_2 -dal adalékolt H_2SO_4 -oldat. A H_2O_2 szerepe a redukció, amely nélkül 50% feletti kioldási hatásfok általában nem érhető el. A folyamat időigénye néhány óra, és többnyire 100 °C alatti hőmérséklet elegendő a kioldáshoz (Jha és társai, 2013; Meshram és társai, 2015; Swain és társai, 2007; Zhu és társai, 2012). A klasszikus hidrometallurgiai Li-ion akkumulátor feldolgozó eljárások folyamatait illusztrálja az 5. ábra. A hidrometallurgia nemcsak pirometallurgiával, de biológiai módszerekkel is kombinálható, például a nagyon alacsony pH-jú környezetben élő *Acidithiobacillus ferrooxidans* alkalmazásával, amely lehetőséget a következő fejezetben tárgyalok (Chung-Yen és társai, 2021; Mishra és társai, 2022).

1.3.4. A további kutatásunk középpontjában álló biológiai eljárások

A biológus a bioeljárás-technika egyik folyamata, amely mikroorganizmusokat és metabolitjaikat használva értékes fémeket von ki többek között gyenge

minőségű ércekből, hulladék nyomtatott áramköri lapokból, kiégett katalizátorokból és elhasznált akkumulátorokból. Mikroorganizmusokat tekintve három csoport képes ezen folyamat elvégzésére: egyes gombák, például az *Aspergillus Niger*; a cianogén vagy kék baktériumok, mint a *Chromobacterium violaceum*, illetve az autotróf, acidofil baktériumok, mint például a saját kutatásomban is részt vevő *Acidithiobacillus ferrooxidans* és *Acidithiobacillus ferridurans*. Metabolizmusukban rejlő lehetőségek miatt ezeknek a baktériumoknak kiemelt szerep juthat az elektronikai hulladékok feldolgozása mellett, az energiahordozók – beleértve a biogázt – kényszerítésében is. A mikrobiális biológiai kioldásos eljárás egy ígéretes környezetbarát technológia. A módszer számos előnnyel rendelkezik más újra hasznosítási technológiákkal szemben, például kevesebb a káros gázkibocsátás, alacsonyabbak a működési költségek és az energiabevitel (mivel alacsony hőmérsékleten mennek végbe a reakciók). Fontos előny még a fenntartható fejlődés szempontjából, hogy a baktériumok megújuló, egyszerű kultiválhatóságuk miatt. A bioeljárás-technikai feldolgozás során alacsonyabb energiafelhasználással nagyobb fémvisszanyerés érhető el, ezek hátulütője, hogy a folyamat időigényes. A mikroorganizmusok által a fémkioldáshoz generált anyagcseretermékek kevésbé mérgezőek és könnyebben kezelhetők, ami mérsékli a környezetszennyezést és a feldolgozás során fellépő veszélyeket. Ugyanakkor, hasznosságuk mellett olyan környezeti károkért is felelősek, mint a bányavíz elsavasodása, cement- és betonkorrozó kialakulása (Mádainé Üve-



7. ábra. Kombinált újrahasznosítási folyamatára (Rombach és Friedrich, 2014)

3. táblázat. Fémkinyerés Li-ion akkumulátorból biológiai úton – összehasonlító táblázat (saját szerkesztés)

Szerzők	Cikk		Alkalmazott mikro- organizmus	Arány, koncent- ráció	Kihozatal	Analitikai módszer
	Cím	Dátum				
Xiaojuan L., Maoyou Y., Ji alin L., Shoupeng L., Zihang L., Yanghong D., Zhijie G., Qiaowei G., Xiaodi F., Shuiyu S.	Synergistic enhancement of metal extraction from spent Li-ion batteries by mixed culture bioleaching process mediated by ascorbic acid: Performance and mechanism	2022	<i>Acidithiobacillus caldus</i> , <i>Sulfobacillus thermo- sulfidooxidans</i> (keverten)	20 g/l	94% Co és 95% Li	XRD, Mass Spec- tometry
Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi, Mahsa Baniasadi	Use of adapted metal tolerant Aspergillus niger to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries	2018	<i>Aspergillus Niger</i>	1% (w/v)	100% Li, 94% Cu, 72% Mn, 62% Al, 45% Ni, 38% Co	SEM, FTIR, XRD, EDX és térképezési elemzések
Guisheng Zeng, Shenglian Luo, Xiaorong Deng, Lei Li, Chaktong Au	Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries	2013	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	0,02 g/l Ag ⁺	43,1% Co → 98,4% Co (Ag ⁺)	SEM, XRD, EDX
Guisheng Zeng, Xiaorong Deng, Shenglian Luo, Xubiao Luo, Jianping Zou	A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries	2011	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	0,75 g/l Cu ₂ ⁺	43,1% Co → 99,9% Co (Cu ₂ ⁺)	SEM, XRD, EDX
Baoping Xin, Di Zhang, Xi an Zhang, Yunting Xia, F eng Wu, Shi Chen, Li Li	Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria	2009	kén- és vas-oxidáló baktériumok keveréke			
Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim, D.E. Ralph, Jong-Gwan Ahn, Young Ha Rhee	Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2007	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	5 g/l		EDXA
Tannaz Naseri, Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi	Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	2019	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	30g/l	99% Li, 60% Co, 20% Mn	XRD, EDX, SEM, FTIR
Yayun Xin, Xingming Guo, Shi Chen, Jing Wang, Feng Wu, Baoping Xin	Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery	2016	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1% zagysűrűség	átlagos extrakciós haté- konyság 95% Co 43,5% → 96% Ni 38,3% → 97%	

3. táblázat. (folyt.)

Cikk			Alkalmazott mikro- organizmus	Arány, koncent- ráció	Kihozatal	Analitikai módszer
Szerzők	Cím	Dátum				
Jia Wang, Yanchao Cui, Huichao Chu, Bingyang Tian, Huimin Li, Mingshun Zhang, Baoping Xin	Enhanced metal bioleaching mechanisms of extracellular polymeric substance for obsolete $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ at high pulp density	2022	Az <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferriphilum</i> , <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (keverten)	Ásványi só táptá- laj alkalmazása, kén ($\approx 75 \mu\text{m}$, 1,0 tömeg/térfogat%) és FeSO_4 (20 g/l)	A Li kvantitatív ext- rakciója 100% [csak biológiai kioldással] Ni +42%, Co +40%, Mn +44% [EPS hozzáadással]	Biokémiai, spekt- roszkópiai, felület- szerkezeti képal- kotási és biológiai kioldódási kinetikai módszerek
Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyed Mohammad Mousavi	Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by <i>Aspergillus niger</i>	2016	<i>Aspergillus niger</i>	2% (w/v) és 1% (w/v)	100% Cu, 100% Li, 77% Mn, 75% Al [2% w/v]; 64% Co, 54% Ni [1%w/v]	Design-Expert 7.0.0

ges és Bokányi, 2020; Chung-Yen és társai, 2021; Mishra és társai, 2022).

Az acidofil vasoxidáló és kénoxidáló baktériumokat, például az *Acidithiobacillus ferrooxidans*, az *Acidithiobacillus thiooxidans*, a *Leptospirillum ferrooxidans* és a *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* széles körben alkalmazzák a fémkinyerés biológiai kioldási folyamataiban. Ezek a baktériumok biokémiai reakciók sorozatán keresztül indítják be a fémoldódási folyamatot szervesen vegyületek (Fe_2^+ , FeS_2 és redukált S) elsődleges energiaforrásként való hasznosítása mellett (Roy és társai, 2021). Egy tipikus, biokioldási folyamat lépéseit a 6. ábra szemlélteti az akkumulátorok gyűjtésétől kezdve, a biológúzáson keresztül, egészen a kinyert anyagok analitikai vizsgálatáig.

A 3. táblázatból látható, hogy a tématerület kérdésköre aktuális, ugyanis a kutatások az utóbbi évtizedben indultak el nagy számban. A Li-ion akkumulátorok mellett vizsgálták, illetve vizsgálnak még egyéb típusú akkumulátorokat, például Ni-Cd akkumulátorokat (Bajestani és társai, 2014; Cerruti és társai, 1998; Kim és társai, 2016; Zhao és társai, 2008; Zhu és társai, 2003), továbbá nyomtatott áramköröket (Xia és társai, 2018) és katalizátorokat is (Gholami és társai, 2011; Shahrabi-Fahrani és társai, 2014), a legújabb vizsgálati alapanyag pedig a LED (Kh-ezerloo és társai, 2023). Az általam is vizsgált autotróf baktériumok gyakori alkalmazását szintén igazolja a (szakirodalmi) 3. táblázat.



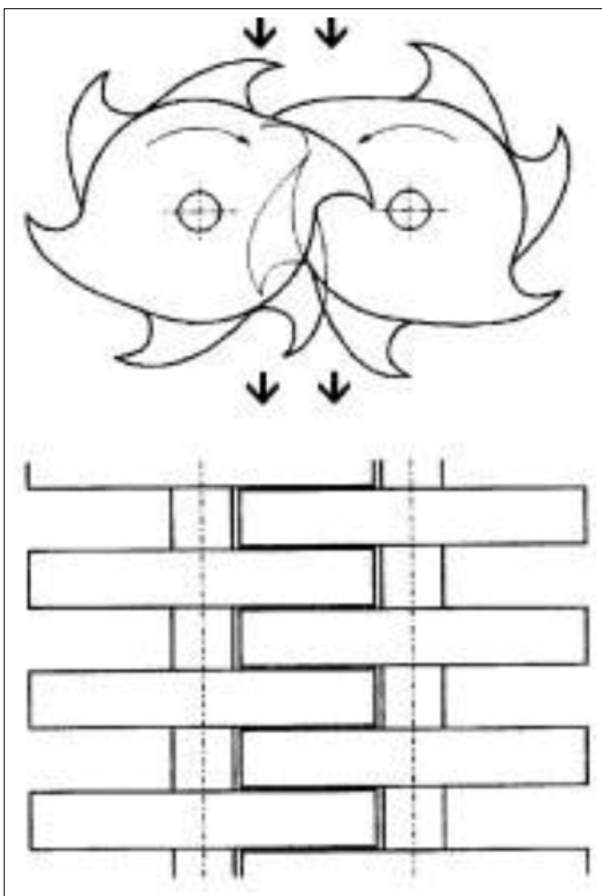
8. ábra. Forgótárcsás nyírómű a laboratóriumban (web: Nyersanyag-előkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

1.4. Li-ion akkumulátorok feldolgozása az ipari gyakorlatban

Jelenleg számos pirometallurgiai vagy olvasztó létesítmény létezik, amelyek kereskedelmi forgalomba hozzák a lítiumion-akkumulátorokból származó újrahasznosított termékeiket. Ebben



9. ábra. Forgótárcsás nyírómű felülnézete (Faitli és társai, 2017)



10. ábra. Forgótárcsás nyíró-apritógép működési elve (Jackel és Schubert, 1997)

az eljárásban a Li-akkumulátor előkezelési lépéseken megy keresztül, amely az aktív katódanyag visszanyerésére irányul, vagy közvetlenül az olvasztókemencébe is táplálható. 2011 nyarán egy belga újra hasznosítással foglalkozó cég, az Umicore megnyitott egy pirometallurgiai üzemet Hobokenben évi 7000 tonna lítiumion-akkumulátor és nikkelmetálhidrid-akkumulátor feldolgozási kapacitással (Buchert és társai, 2012). A 7. ábrán látható egy használatban lévő példa a hidrometallurgiai folyamatra, az UCLA cégnél létesített technológia.

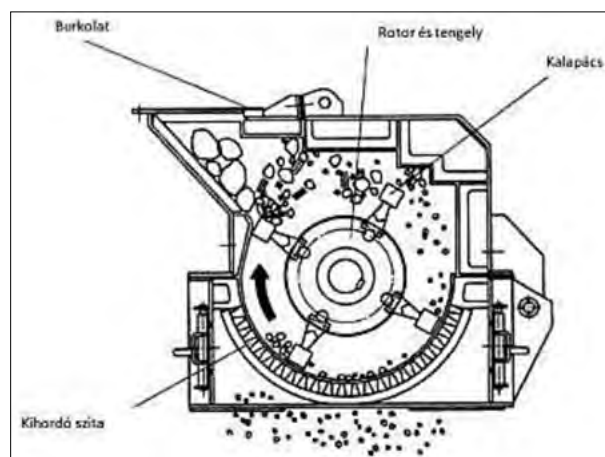
2. Laboratóriumi vizsgálatok és kísérletek

2.1. Alkalmazott berendezések

Forgótárcsás nyíró-apritógép ($P = 2 \times 11$ kW): a kutatás során az LFP-akkumulátor cella felnyitására használtam a 8. ábrán látható berendezést. A forgótárcsás nyíró-mű elő-, durva- és középaprítására is alkalmas, de legfőképpen előaprításhoz széles körben használt berendezés. A nyírással jó hatásfokon apríthatóak a lágy, képlékeny, szívós, viszkoelasztikus és szálal anyagok.

Fontos szerepet töltenek be a hulladékfeldolgozásban, a nagyméretű háztartási hulladékoktól kezdve (pl. bútor, matrac, kerékpár stb.) színesfémhulladékon, fahulladékon, autógumi abroncson át az iratokig, szinte bármilyen, nem rideg hulladékot képesek 10–25 mm nagyságú darabokká aprítani. A berendezésekben az aprítást az egymással szemben forgó tárcsák végzik, 0,2–0,6 m/s alatti kerületi sebességgel, nyíró, vágó, tépő igénybevételt létrehozva. A rotorok egymás mellett felváltva elhelyezett vágó- és távtartó tárcsákból állnak, amelyek egymásba nyúlnak, ez jól megfigyelhető a 9. és a 10. ábrán. Forgótárcsás nyíró-apritógép alkalmazásakor a kis kerületi sebesség miatt, általában kisebb energiabevitel mellett, csekély zajjal valósítható meg a nyírás-vágás, amikor tetszés szerinti darabokra vágja a feladott anyagot (Csőke, 2010; Faitli és társai, 2017).

Kalapácsos törő: A kalapácsos törők és malmok az anyagok szemcséinek kinetikus energiáját alakítják át aprítási munkára. A feladott anyag a forgó kalapácsoknak ütközik, amelyek nagy kerületi sebességgel (20–60 m/s) mozognak, majd a berendezés falához verődik, és ily módon aprítódik. A kalapácsos törők elvannak látva cserélhető alsó kihordó szitaráccsal, így a kalapácsok kívánt szemcseméretre aprítják az anyagot, vagyis addig, amíg a töret a résnyíláson keresztül el nem hagyja a törőteret. Durva, közép és finom aprítás-



11. ábra. Kalapácsos törő részei (Faitli, és társai, 2017)



12. ábra. Vágómalom az Intézetben (web: Nyersanyag-előkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

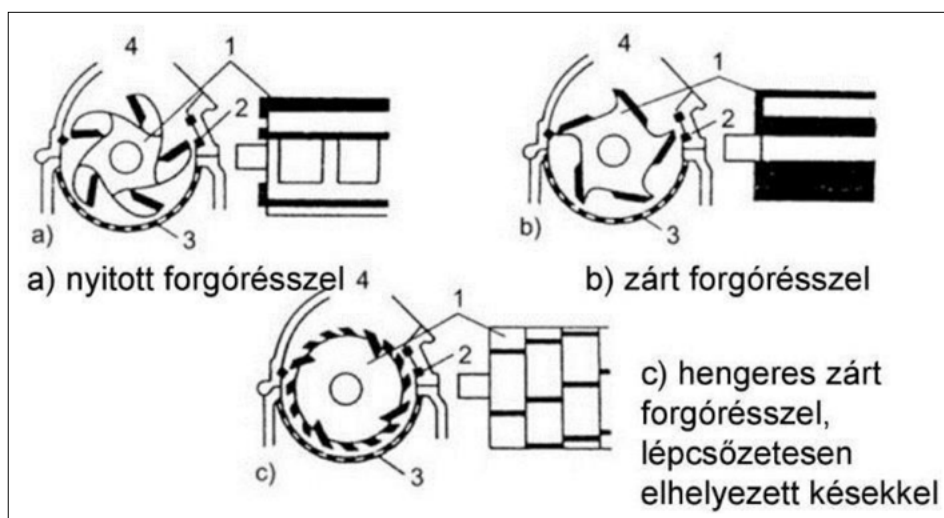
ra alkalmas konstrukciók is léteznek, amik szálas-rostos anyagok (pl. biomassza) vagy agyagos kőzetek aprítására is alkalmasak. Éppen ez teszi alkalmassá kompozit összetételű, elektronikai hulladék aprítására is. A komplex terhelés, különösen a hulladékfémeket felépítő komponensek nagyfokú feltárásának elérését eredményezi. Merev ütőtestekkel (ütőmalom) vagy lengő kalapácsokkal is készülhetnek a gépek, utóbbi kivitelben az ütőtestek csuklók segítségével vannak a rotorhoz rögzítve, így a megfelelő kerületi sebesség elérése után állnak üzemi pozícióba. E típusok esetében általában csak egy szitarácson keresztül hagyja el a töret az aprítóteret (Csőke, 2010; Faitli és társai, 2017).

Retsch-gyártmányú vágómalom: Az akkumulátor-minta esetén az aprítás harmadik és negyedik lépcsőben ezen berendezéssel történt.

A vágómalmok általában két különböző feladatot látnak el: egyrészt szabályos darabokra aprítják a folyamatosan bevezetett szilágfém-hulladékokat és/vagy termékhalmozatot állítanak elő a különböző egyedi darabokból (kábel, fémforgács). Ezek a berendezések fémhulladék-előkészítés, elsősorban a réz-, az alumínium-, a kábelhulladék és fémforgácsok aprításánál, valamint az ólomakkumulátor-hulladék és a gumi, valamint műanyag aprításánál használatosak, továbbá organikus hulladékok (például csont, ételmaradék pelleték stb.) is apríthatók ezen berendezéssel. A vágómalom főbb részei (amelyek a 13. ábrán láthatóak): a forgó rotor [1], a rotoron elhelyezkedő vágókésék (rotorkésék) és a házban található álló vágókés [2], az aprítási folyamat ezek között megy végbe. A berendezéshez tartozik még egy adagolótölcsér [4] is, amelyen



14. ábra. Pneumatikus készülék az Intézetben (web: Nyersanyag-előkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)



13. ábra. Vágómalom részei és kialakításai (Barótfi, 2000)

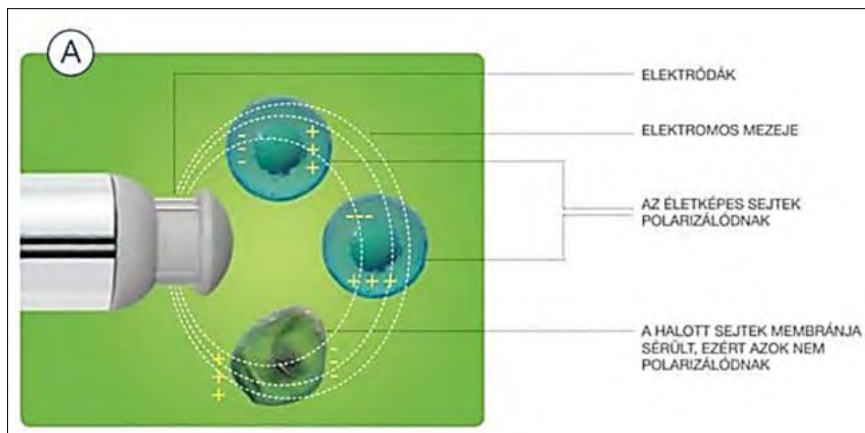
keresztül az anyagfeladás történik az aprítótérbe. A vágómalmok szerkezeti kialakítását elsősorban az aprítandó termék minősége és az adagolótölcsér szerkezeti kialakítása határozza meg. Terjedelmes anyagokhoz excentrikus adagolótölcsért, a kábelhulladékokhoz szűkebb, centrikus adagolótölcsért alkalmaznak. Fóliák, habanyagok stb. feldolgozására nyitott rotorok, kábelhulladékoknál félig nyitott, polimer nyersanyagoknál zárt rotorok alkalmasak. Tengelyük lehet vízszintes vagy függőleges is. Az aprítás szabályozásához olyan paramétereket kell figyelembe vennünk, mint a rotor fordulatszáma, amelynek kiválasztásakor fontos szempont a rotorkések kerületi sebessége (5–30 m/s) és a kések száma (2–6 db), továbbá az elérni kívánt szemcseméret, amelyhez az aprítótérrel alulról határoló szita [3] nyílás-méretét kell meghatároznunk, és ismerünk kell a feladott anyag jellemzőit. A rotor fordulatszáma, valamint a kések száma és alakja az Intézetben található alkalmazott berendezés esetén nem volt változtatható. Az aprítási folyamat energiaigényét a berendezés teljesítménye, a rotorsebesség és a hulladék nedvességtartalma határozza meg (Csőke, 2010; Fajtli és társai, 2017; Tihanyi 2016).

Áramkészülék: TDK-kutatásom során a pneumatikus készülékkel az akkumulátor minta szeparátorfólia és fémes szemcséinek szétválasztását végeztem. A légáramban történő szétválasztás elvi alapja, hogy minden szemcse rendelkezik süllyedési végsebességgel,

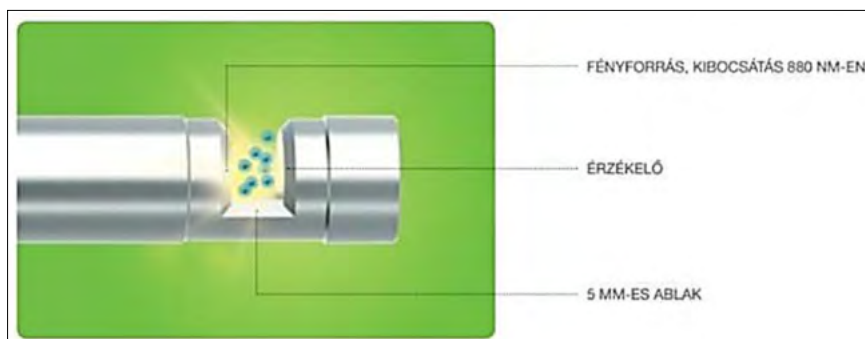
amely függ a szemcse méretétől, alakjától és sűrűségétől. Az anyagok alkotói eltérő süllyedési végsebességgel rendelkeznek, illetve közegben való mozgásuk is eltérő. Az elválasztás alapja, hogy a nagyobb sűrűségű (és nagyobb méretű) szemek nagyobb sebességgel mozognak a közegben, mint a kisebb sűrűségűek (és kisebb méretűek). Az áramkészülékek lehetnek ellenáramúak vagy keresztáramúak attól függően, hogy a szemcsék és a légáram milyen szöget zárnak be egymással. A süllyedési végsebesség alapján az áramkészülékekben a szétválasztás például oly módon valósul meg, hogy ha a szemcséket a mozgásukkal szemben áramló közegbe helyezzük, akkor azokat a szemcséket, amelyeknek nyugvó közegben kisebb volt a süllyedési sebessége, mint a közegáram sebessége, azokat a közeg magával ragadja; a közegáramnál nagyobb süllyedési sebességű szemek pedig a közeggel szemben haladva kiülednek (Csőke, 2010; Fajtli és társai, 2017).

Hamilton sejtsűrűségfigyelő monitoringrendszer:

A műszert eredetileg emlős- és rovarsejtek, valamint élesztőkultúrák megfigyelésére fejlesztették ki, így esetemben az autotróf bacilusokra való alkalmazása új kihívásokkal és lehetőségekkel jár. A rendszer négy mérőszennzorral rendelkezik, amelyekből egy pH-t mér, egy oldott oxigént, a két fő szenzor pedig az úgynevezett Incyte és a Dencyte szenzorok (AG Hamilton, 2017). A monitoron látható eredmények,



15. ábra. Incyte-szenzor működési elve (AG Hamilton, 2017)



16. ábra. Dencyte-szenzor működési elve (AG Hamilton, 2017)



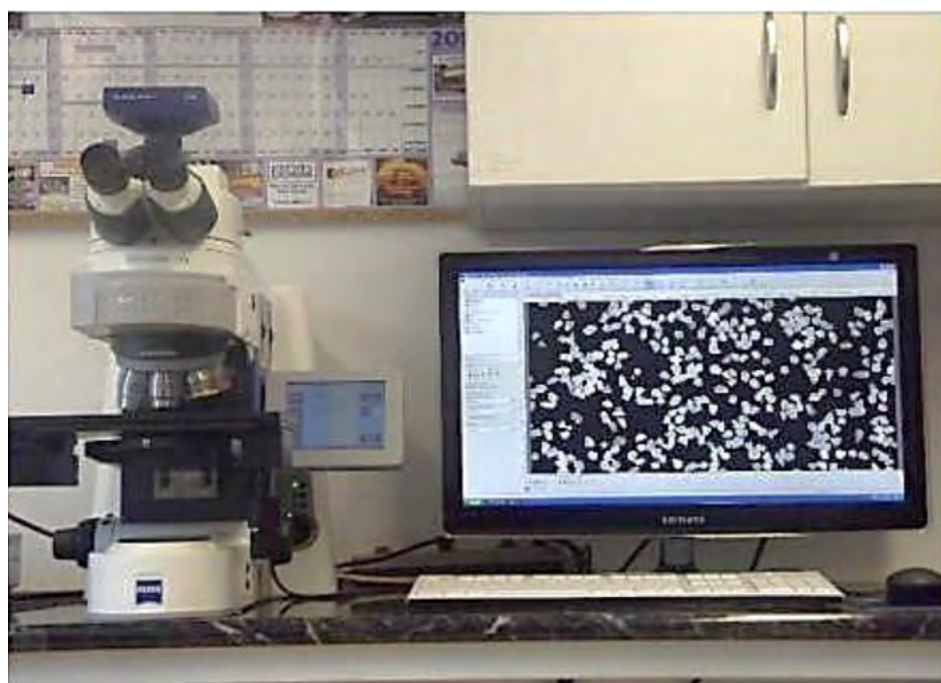
17. ábra. Hamilton sejtsűrűségmonitoring-rendszer a Bioeljárás-technikai Laboratóriumban (saját felvétel)



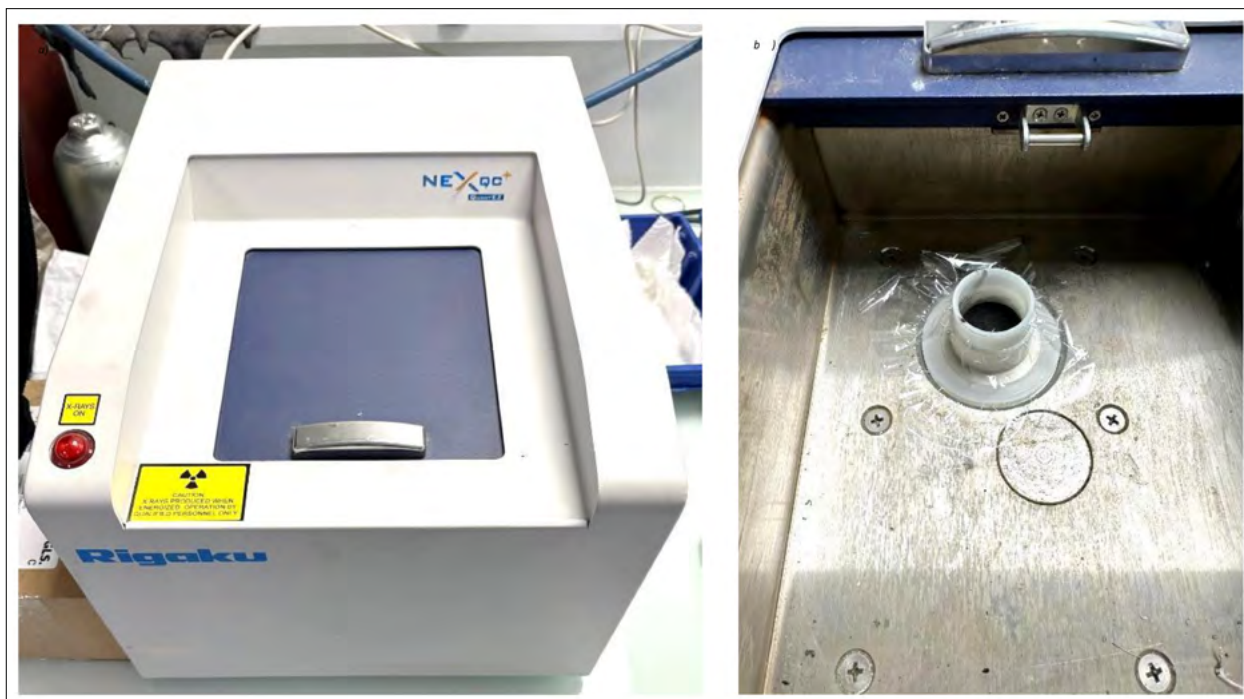
18. ábra. Filtersterilizálás a Laboratóriumban (saját felvétel)

a megrajzolt diagram, minden paramétert illetően 12 percenkénti mérésekből születtek. Az adatrögzítést a táplevesben mért értékek stabilizálódását követően indítjuk el, ezután történhet meg az inokulálás, amely során beadhatók a kísérletazonosító adatok. Az Incyte-érzékelő (15. ábra) a permitivitás valós idejű, online módon történő mérését teszi lehetővé, amely megfelel az életképes sejtek sűrűségének. A mérést a közeg változásai, illetve a mikrohordozók, halott sej-

tek vagy sejtörmelék jelenléte nem befolyásolja. Az Incyte-érzékelő kifejezetten az emlősök és rovarok sejt kultúrájának megfigyelésére szolgál. Használható továbbá élesztőkultúrák és nagy sűrűségű bakteriális fermentációk ellenőrzésére is. A permitivitás Incyte használatával történő online megfigyelése lehetővé teszi a folyamatok eltéréseinek mintavétel nélkül történő korai észlelését, és támogatja a folyamatok időben történő kiigazítását. Az élő sejtek felfoghatóak kis-



19. ábra. Optikai mikroszkóp a Nano-eljárástechnikai Laboratóriumban (web: Nyersanyag-előkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)



20. ábra. Az XRF vizsgálatokhoz használt spektrométer (a) és a minta elhelyezkedése a detektorban (b) (saját felvétel)

méretű kondenzátoroknak, ezeknek a töltését méri az Incyte-érzékelő, az érték pedig permitivitásként, pF/cm egységben jelenik meg. Az életképes sejtek permitivitásának mérése a sejt típusra jellemző frekvencián történik: ez általában 1 MHz emlőssejtek és -baktériumok esetében, illetve 2 MHz élesztő esetében. Ez folyamatosan és automatikusan frissül a háttérben történő nagyfrekvenciás („high”) módon mért permitivitásértékével (AG Hamilton, 2017).

Az összes sejt sűrűségének figyelése – Dencyte használatával – különösen átváltást követően megfelelő. A zavarosság mérése az infravörös tartományban történik, ezért az nem érzékeny a közeg színének változásaira. A Dencyte-érzékelő (16. ábra) lehetővé teszi a sejtoldatok zavarosságának online módon történő mérését az optikai sűrűség alapján. Ez a mérés megfelel a folyamatban lévő összes sejt sűrűségének. Az érzékelő egy 5 mm-es ablakon keresztül fényt bocsát ki egy fényérzékelőre, az oldatban lévő érzékelők elnyelik és megszórják a fényt, így az érzékelő kevesebb fényt észlel. A mérés NIR- (infravörös közeli) hullámhosszon történik, ezért nem érzékeny a közeg színének változására. A rendszer valamennyi, 880 nm-en fényt szóró részecskét észleli, beleértve az élő és holt sejteket is (AG Hamilton, 2017).

Mi a gyári, baktériumokra ajánlott 1 MHz-en végeztük a mérést. Azonban egy kutatás (Kiss és Németh, 2016) már korábban vizsgálta az Incyte- szenzor alkalmazását és kimutatták, hogy különböző mikroorganizmusokra máshogy reagál a műszer, így a pontosabb mérési eredményekhez célszerű a szaporodás-vizsgálat során kimérni azt a specifikus frekvenciát,

amely optimális az adott mikroorganizmus sejtszám növekedésének jellemzésére. A cikkben azt is megállapították továbbá, hogy a műszer csak bizonyos sejtszám felett érzékeny, tehát alacsony sejtszám esetén a mérés nem ad megfelelő értékeket, azonban ez a hibafaktor, ahogy a későbbiekben látható lesz, a mi esetünkben is kezelendő volt.

ELGA Purelab Option R filtersterilizáló: A 0,2 mikrométeres, steril membránszűrővel rendelkező rendszer működése egyszerű, alapja, hogy vákuum segítségével a felső, 500 ml-es tartályból a szűrőn keresztül a szívás hatására átfolyik a folyadék a szintén 500 ml űrtartalmú alsó tartályba. A víz ezen szűrő segítségével mikron méretű élőlényektől és szennyeződésektől mentessé válik, így sterilnek tekinthető. Az eszközt az ioncserélt víz sterilizálására használtam, amely a baktériumok kultiválásához szükséges tápoldatba került.

Zeiss AXIO Imager.M2m optikai mikroszkóp: A vizsgálati eszköz rendelkezik 5, 10, 20, 50 és 100-szoros nagyítású objektívekkel, valamint hozzá tartozik egy PC, amely digitális képrögzítésre képes szemcseméret elemző szoftverrel rendelkezik. Kutatásom során ezen eszközzel történt a különböző aprítási lépcsőkből származó „black mass” termékek vizsgálata.

Rigaku NEC QX energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométer (továbbiakban XRF): Mind a „black mass”, mind a határkoncentráció vizsgálatot

követően nyert oldatok multieleemes analízisére ez a berendezés került alkalmazásra.

2.2. LFP-akkumulátor eljárás technikai alapvizsgálata

A szilárd hulladékok, így az elektronikai hulladékok esetében a majdani feldolgozási technológia meg-
alapozása érdekében vizsgálatokat végzünk. Ezek az
eljárás technikai alapvizsgálatok a következőkre írá-
nyulnak:

- ❑ kémiai összetétel;
- ❑ fázisösszetétel;
- ❑ szemcseméret-eloszlás és komponensek meg-
oszlása;
- ❑ összenövési viszonyok;
- ❑ fizikai szétválaszthatóság (sűrűség, mágneses
tulajdonságok, vezetőképesség és egyéb fizikai
tulajdonságok alapján);
- ❑ komponensek oldhatósági vizsgálata.

Irodalom

- Acevedo F., Gentina J. C. (2013): Application of bioleaching to copper mining in Chile. *Electronic Journal of Biotechnology*, 16/3. <https://doi.org/10.2225/vol16-issue3-fulltext-12>
- Bajestani M., Mousavi S., Shojaosadat, S. (2014): Bioleaching of heavy metals from spent household batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Statistical evaluation and optimization. *Separation and Purification Technology*, 132, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.023>
- Buchert M., Manhart A., Bleher D., Pingel D. (2012): Recycling critical raw materials from waste electronic equipments. In: LANUV e-waste ressourcen. <https://www.oeko.de/oekodoc/1375/2012-010-en.pdf>
- Cerruti C., Curutchet G., Donati E. (1998): Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology* 62/3. 209–219. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(98\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(98)00065-0)
- Chung-Yen J., Pang-Chieh J., Jiu-jun Zhang S. (2021): A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*, Vol. 35. 102217. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>
- Csőke B., Fajtli J., Nagy S., Magyar T., , Mádainé Üveges V. (2013): Kritikus elemek a másodnyersanyag-forrásokban, elektronikai hulladékokban Critical elements in secondary raw material resources, in electronic wastes. *Bányászati és Kohászati Lapok - Bányászat*, 146/5-6, 48–57. https://epa.oszk.hu/04600/04602/00064/pdf/EPA04602_banyaszat_2013_05-06.pdf
- Csőke Barnabás (2010): Hulladékok ártalmatlanítása, kezelése és hasznosítása. Támop tananyag 6. fejezet, Hulladékonline, pp. 40–159.
- Dobó Z., Dinh T., Kulcsár T. (2023): A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports* 9, 6362–6395. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.05.264>
- Eronen J. (2017): Recovery of lithium from lithium ion battery waste. Master Thesis for the degree of Master of Science in Technology, Espoo.
- Fajtli J., Gombkötő I., Mucsi G., Nagy S., Antal G. (2017): Mechanikai eljárás technikai praktikum. Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.
- Gahan C. S., Srichandan H., Kim D.-J., Akcil A. (2012): Biohydrometallurgy and biomineral processing technology: A review on its past, present and future. *Research Journal of Recent Sciences*, 1(10), 85–99. <https://www.isca.me/rjrs/archive/v1/i10/15.ISCA-RJRS-2012-329.pdf>
- Gaines L., Richa K., Spangenberg J. (2018): Key issues for Li-ion battery recycling. *MRS Energy Sustain.*, 5. Art. No. 12. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.13>
- Gholam R., Borghe S., Mousavi S. (2011): Bacterial leaching of a spent Mo-Co-Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 106/1–2, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.011>
- Guoxing R., Songwen X., Meiqiu X., Bing P., Fenggan W., Youqi F., Xing X. (2016): Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by smelting reduction process based on MnO-SiO₂-Al₂O₃ slag system. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_22
- Hegedüs N., Furkó M., Balázs K., Balácsi Cs. (2021): Környezetbarát energiatermelés, energiahatékonyság és közlekedés szempontjából kritikus üvegek, kerámiák és fémek. *Anyagok Világa*, XVI(1), 62–80. https://real.mtak.hu/126836/1/2021_1_Hegedus.pdf
- Hu X., Li S., Peng H. (2012): A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 198, 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>
- Huang Y., Ha G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., S S. (2016): A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching/flotation-precipitation process. *Journal of Power Sources*, 325, 555–564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.072>
- Jäckel H.-G., Schubert G., Kirchner J. (1997): Die Zerkleinerung der Abfälle mittels Rotorscheren, Rotorreißern und Schraubenreißern. *Freiberger Forschungshefte*, 82–98. <https://katalog.ub.tu-freiberg.de/Record/0-1567982700/Permalink?sid=53565799>
- Mádainé Üveges Valéria, Bokányi Ljudmilla, (2020): Fémek kinyerése elektronikai hulladékból bioszolubilizációval. *Bányászati és Kohászati Lapok, OMBKE*, 153, 2020/4, 35–41. https://epa.oszk.hu/04500/04515/00006/pdf/EPA04515_kohaszat_2020_04_35-41.pdf