

Miskolci Egyetem
Műszaki Föld- és Környezettudományi Kar
Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet



TDK dolgozat

LFP típusú Li-ion akkumulátorok eljárástechnikai
alapvizsgálata a fenntartható reciklálásuk érdekében

Készítette:

Spekker Dorina

ENTHTI

Környezetmérnök, Bsc

Konzulensek:

Dr.Bokányi Ljudmilla

egyetemi docens

dr.Mádainé Dr. Üveges Valéria

adjunktus, intézeti tanszékvezető

Kurusta Tamás

tudományos segédmunkatárs

Illés István Balázs

kutató-fejlesztő mérnök (MSH)

Miskolc, 2023.11.20.

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Spekker Dorina, a Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Karának környezetmérnök alapszakos hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, valamint aláírásommal elismerem, hogy ezen dolgozatot én magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat kizárólag, az irodalomjegyzékben is feltüntetett forrásokból vettem át. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2023. 11.20.

.....
hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Bokányi Ljudmilla, a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetének egyetemi docense a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc,

.....
konzulens aláírása

Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom elején szeretnék köszönetet nyilvánítani konzulenseimnek Dr. Bokányi Ljudmilla egyetemi docensnek; dr. Mádainé Dr.Üveges Valéria adjunktusnak, Kurusta Tamás tudományos segédmunkatársnak, valamint Illés István Balázs kutató-fejlesztő mérnöknek (Metal Shredder Hungary Zrt.), akiktől a TDK kapcsán folyt munkám során rengeteg szakmai segítséget és tanácsokat kaptam. Továbbá köszönet illeti a műhelycsarnok és a Metal Shredder Hungary Zrt. valamennyi munkatársát, akik szintén készségesen segítettek labormunkáim alkalmával. Hálás köszönet!

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Szakirodalmi áttekintés	6
2.1 Akkumulátorok fejlődés-története, trendek	6
2.2 Li-ion akkumulátorok, különös tekintettel a lítium-vas-foszfát típusú akkumulátorokra:	8
működési elv, felépítés, kémiai összetétel	8
2.3 Akkumulátor újrahaznosításánál alkalmazott eljárások.....	13
2.3.1 Mechanikai eljárások	14
2.3.2 Termikus eljárások	16
2.3.3 Kémiai eljárások	17
2.3.4. A további kutatásunk középpontjában álló biológiai eljárások.....	19
2.4. Li-ion akkumulátorok feldolgozása az ipari gyakorlatban.....	22
3. Laboratóriumi vizsgálatok és kísérletek	22
3.1 Alkalmazott berendezések	22
3.2 LFP akkumulátor eljárástechnikai alapvizsgálata	31
3.1.1 Kézzel szétszerelt akkumulátor-minta alkotóösszetételének vizsgálata	32
3.1.2 Aprítógéppel feltárt akkumulátor- minta kísérleti vizsgálata	34
3.3 Szeparátor fólia leválasztásának kísérleti vizsgálata légáramkészülékkel	38
3.4. Az elektród anyag (black mass) összetétel	39
3.5. Elektród anyag (black mass) inhibitorhatásának vizsgálata <i>Acidithiobacillus</i> <i>Ferrihydans</i> és <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i> baktériumokra Hamilton on-line	42
sejtmonitoring műszerrel	42
4. Összefoglalás, konklúziók	49
5. Irodalomjegyzék.....	50
6. Mellékletek.....	54

1. Bevezetés

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 szükségek nyersanyagok szempontjából is kihívást jelent, ugyanis nagy mértékben tartalmaz kritikus elemeket, melyek közé sorolhatóak például a ritkaföldfémek is. Azonban a reciklálás 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.

A 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, & Peng, 2012). Azonban ezen hulladékokból kinyerhető érték viszonylag kicsi, leginkább csak a Li visszzanyerésére törekednek H_2O_2 , nátrium-hipoklorit és egyéb erőlyes 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 kioldást 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, melyek 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 már 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 áramkörtől a katalizátorok. Ezen akkumulátor típusból mintához, a Kar által létrehozott új

képzési forma, a kooperatív képzés keretében jutottam hozzá, az LFP akkumulátort a Metal Shredder Hungary Zrt.-től kaphattam meg vizsgálatra. Továbbá a cégnél történt az akkumulátor kézi bontása és a kémiai analízis is, valamint konzultálási lehetőséget is biztosítottak a képzés keretében.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1 Akkumulátorok fejlődés-története, trendek

Olasz fizikus és vegyész Alessandro Volta felfedezte az első elektromos elemet 1800ban, 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 nikkell-kadmium (NiCd) akkumulátort, amely 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 lítium-ion akkumulátorok kutatása az 1970-es és 1980-as években mérföldköhöz ért: kifejlesztették az újratölthető lítium akkumulátorokat lítium-kobalt-oxid (LiCoO_2) katód és grafit anódhasználatával. 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 nikkell-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 lítium-ion akkumulátort. A lítium-ion 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 lítium-ion 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 Wittingham, brit-amerikai vegyész; Akira Yoshino, japán vegyész; és John B. Goodenough amerikai anyagtudós és fizikus kémiai Nobel-díjat kaptak a lítium-ion akkumulátor fejlesztéséért. Munkájuk nagyban hozzájárult a vezeték nélküli elektronika korszakának meghirdetéséhez. (webBlackridge, 2022; web EnersysTM ;2021).

A jelenlegi piacon megkülönböztetünk az akkumulátor kémiai összetétele (aktív anyagok) alapján 3 csoportot:

- NiMH : nikkel-fémhidrid tölthető akkumulátorok
- LiPO: lítium-polimer tölthető akkumulátorok
- LIB: lítium ion tölthető akkumulátorok ezen csoportja, mely 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)

Akkumulátor szerkezete alapján, pedig az alábbiak szerint csoportosíthatók az akkumulátorok:

- hengeres
- prizmás
- zsebes /tasakos

Felhasználás szerint lehet:

- teljesítmény cella: rövid ideig, nagy áramterhelést biztosít
- energia cella: hosszú ideig, kisebb, tartós áramot szolgáltat

(web-Blackridge 2022; webTME ;2021)

2.2 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 kibírnak. Időszakos kisütésre nincs szükség esetükben, ugyanis nem mutatnak memória efféktust, 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 nagyon sokféle felhasználási célra megfelelnek. Hátrányuknak betudható, hogy a gyártásukhoz szükséges nyersanyagok beszerzése kockázatos, mind környezetvédelmi, mind ellátottsági szempontból, ugyanis jelenleg az akkumulátorok alkotóinak bányászata és kinyerés mértéke nem tudja felvenni a versenyt az ellátás igényeivel, mely tényállás különösen igaz a lítiumra és színesfémekre, mint a kobalt vagy a nikkel, mely elemek 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 szükséges egy védőáramkörrel együtt működtetni őket, a feszültség és áram korlátozása végett, továbbá igényelnek egy védőburkolatot is 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. Törékenyek és magas az átlukadás veszélye, így nem megfelelő lerakás vagy újrahasznosítás esetén potenciális környezetszennyezők (web-Blackridge 2022; webTME ;2021) .

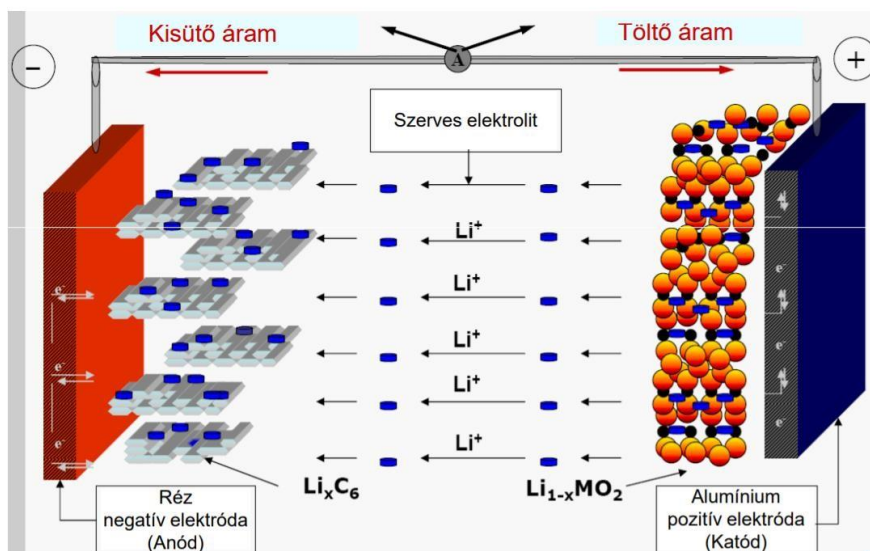
1. táblázat A jellemző katódokat tartalmazó Li-ion akkumulátor cellák anyagmérlegei (Gaines, Richa, & Spangenberg, 2018). (Az aktív katódanyag elemi összetétele duplán bekeretezve szerepel.)

	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 egy olyan eszköz, amely alapvető elektrokémiai egységet tartalmaz, amelyet villamos energiát szolgáltató celláknak 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 olvadákokat ionvezetőknek 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, 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 (Minos, 2023; Eronen, 2017; Szabó, 2018). Egy Li-akkumulátor általános felépítése a 1. ábrán látható.

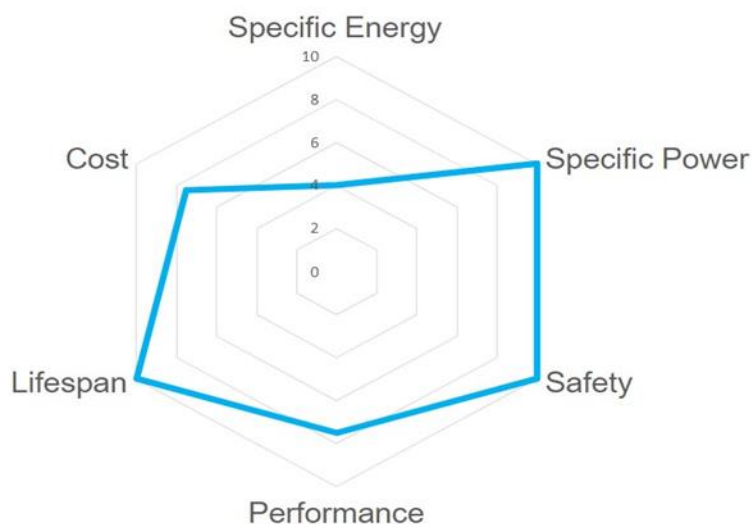


1. ábra: A Li-ion akkumulátor felépítése és működési elve (web, *EnergysTM*)

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, és a redukció akkor történik, amikor elektronok kerülnek át az elektrolitból az elektródra. Az elektrolit pozitív töltésű lítium-ionokat szállít az anódról a katódra és fordítva a szeparátoron keresztül. Az akkumulátorokban töltés a katód aktív anyagából kilépnek a lítium-ionok, továbbá az átmeneti fém -ionok magasabb oxidációs állapotba kerülnek (oxidálódnak) és az így keletkezett elektron követi a lítium-iont. A lítium ionok 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 1. ábrán is láthatóak (Minos, 2023; Eronen, 2017; Szabó, 2018).

A TDK munkám során mintaként használt akkumulátor típus az LFP akkumulátor volt, mely 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 akkumulátor- ipar gyártja legnagyobb mértékben ezen típusú akkumulátort és mennyisége igen számottevő a piacon. A lítium-vasfoszfát LiFePO_4 (LFP) akkumulátor jó elektrokémiai teljesítményt nyújt bizonyos túltöltési és teljes töltési feltételek mellett. Az akkumulátornak alacsonyabb a névleges feszültsége, mint a kobaltban dús lítium-ion akkumulátoré. Az LFP akkumulátorokat főként energiatárolásra és egyéb olyan alkalmazásokra 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 ólomsavas cella. (webBlackridge, 2022)



2. ábra: LiFePO_4 akkumulátorok karakterisztikája (webBlackridge, 2022)

A 2. ábrán látható szempontok szerint a 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 kritikusan 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 hő kibocsátás, 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 melynek hosszú ciklus élettartama és alacsony fajlagos energiája. (webBlackridge, 2022)

A LiFePO_4 akkumulátorok nem tartalmaznak higanyt, kadmiumot, ólmot vagy más mérgező nehézfémeket, a többi elterjedt akkumulátor típussal 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 következő szakirodalmi táblázat (2.táblázat) mutatja az LFP akkumulátor összetételét (black mass) és az ahhoz tartozó technológiát.

2. táblázat LFP akkumulátor black mass összetételek és reciklási 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 %	$9.36 \pm 0.07 \%$
Reciklási technológia	mechnaikai előkészítés → lúgzás → precipitálás	lúgzás→ mosás→ hőkezelés→ kénsavas kezelés	lúgzás→ flotálás → precipitálás

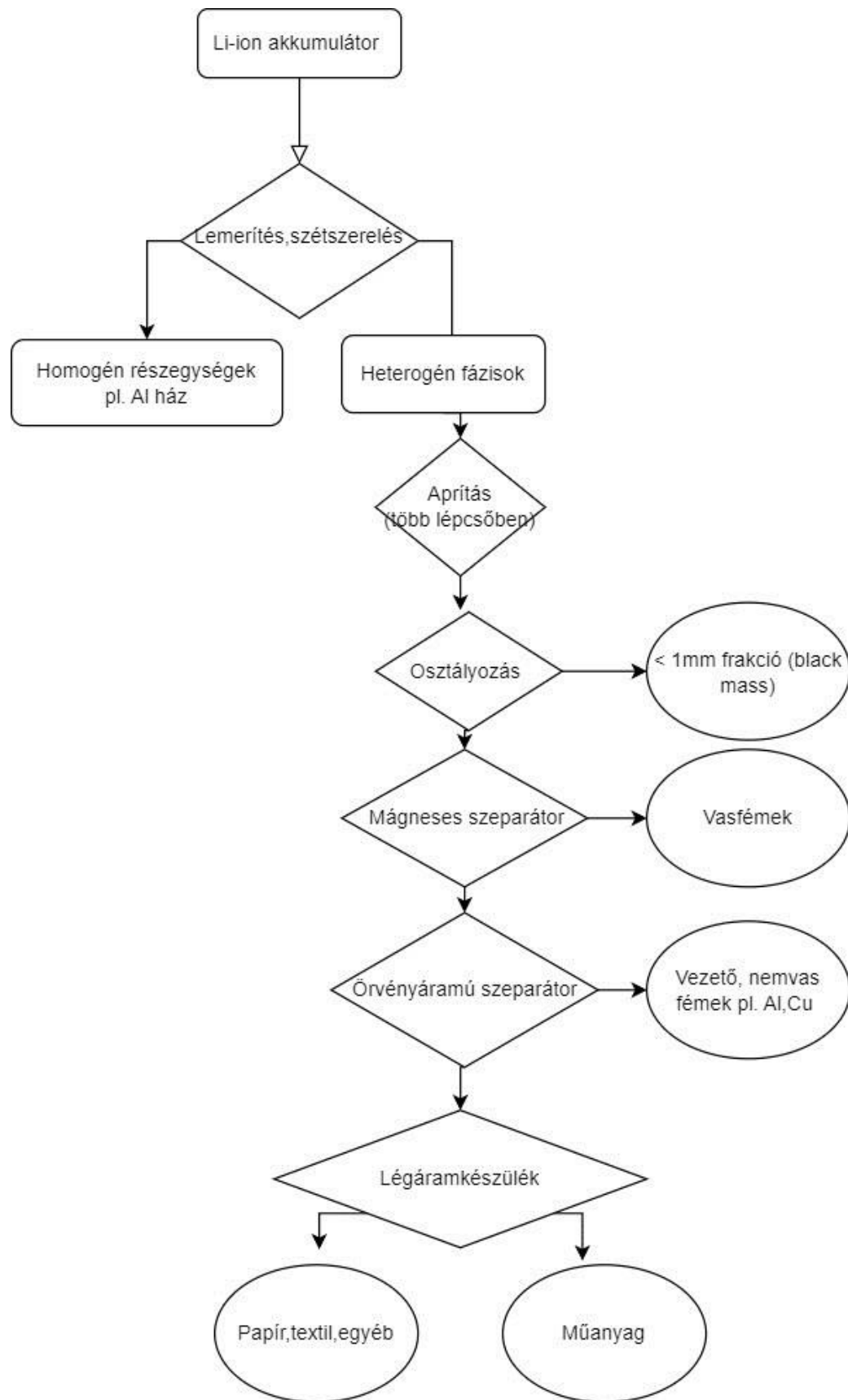
2.3 Akkumulátor újrahasznosításánál alkalmazott eljárások

Jelenleg az elhasznált Li-ion akkumulátorok kezelésének fő lehetőségei az energia tárolására újrafelhasználás vagy a piro- és hidrometallurgiai módszerekkel történő fémvisszanyerése irányuló feldolgozás, egyes országokban azonban csak a hulladéklerakás marad, mint lehetőség. 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 akkumulátor-piacon és elektromos járművekben történő alkalmazása miatt vált szükségessé az elhasznált akkumulátorok újrahasznosítása. Az elhasznált lítium-ion akkumulátorok száma naponta növekszik, ami egyedülálló üzleti lehetőséget kínál az értékes fémek kinyerésére és újrahasznosítására a kimerült lítium-ion katódanyagokból. (Chung-Yen és társai, 2021; Mishra és társai, 2022)

2.3.1 Mechanikai eljárások

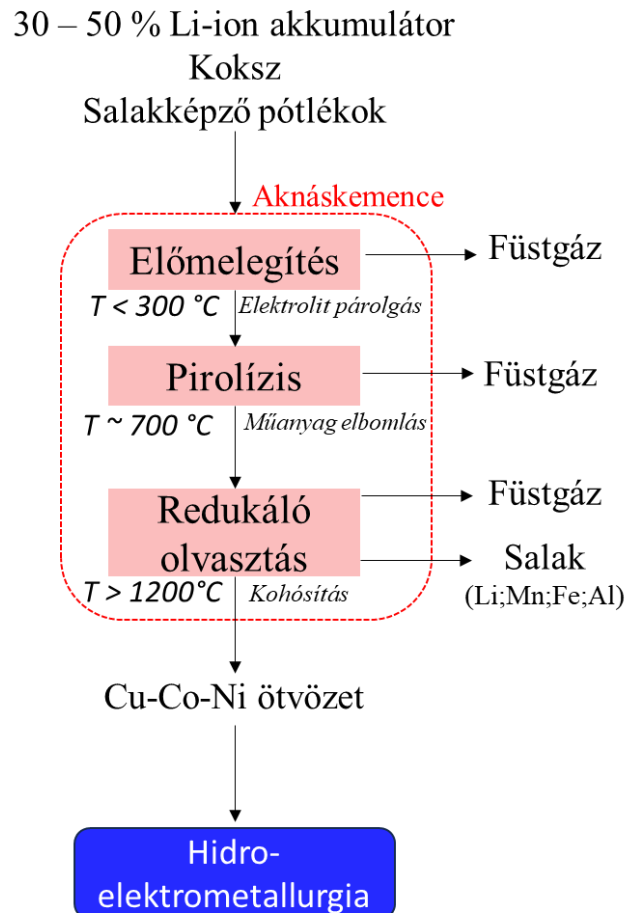
A hulladékká vált Li-ion akkumulátorok újrahasznosítási folyamatának első lépése általában az akkumulátorok típus szerinti válogatása, ezután kisütésen mennek keresztül, hogy gátolják a levegőnek kitett töltött elektródák heves reakcióit. A kisülés során a pozitív töltésű lítium-ionok az anódról az elektroliton és a szeparátoron keresztül a katódra jutnak, így lítiummal dúsított katódanyag keletkezik, melynek 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, 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. A mechanikai előkészítés során továbbá a veszélyes anyagokat tartalmazó elektrolit eltávolítását is meg kell oldani. Az aprítás fő célja, black mass feltárása (egyfajta szelektív szemcseméret csökkentés), annak érdekében, hogy az szemcseméret szerint leválasztásra tudjon kerülni, ugyanis ez az anyag tartalmazza az akkumulátor legértékesebb elemeit (Nagy, 2022).



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

2.3.2 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 felvive a fóliára, mint például a PVDF [polivinilidén difluorid] és elektrolit keveréke (Tian és társai, 2016). 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 vákuum-desztillációval eltávolítható és az így kapott anyag a szerveskémiai iparban hasznosítható. (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 akkumulátor cellák 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 karbo- és metallotermikus redukciós 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 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. (Xiao és társai, 2017; Guoxing és társai, 2016; Ren és társai, 2017; Dobó és társai, 2023). A legelterjedtebb pirometallurgiai feldolgozó módszer folyamatábráját mutatja a 4. ábra.



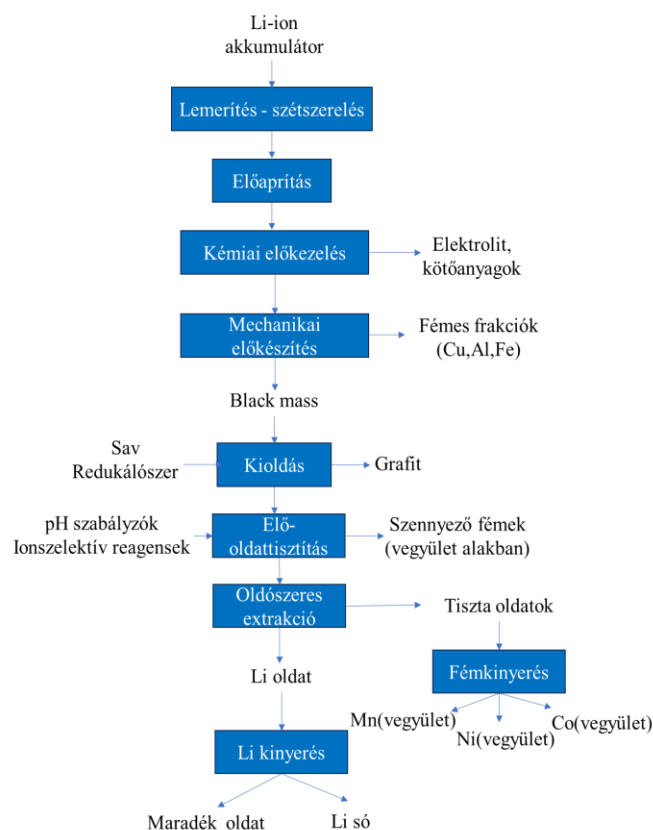
4. ábra: Termikus kezelés általános folyamatábrája (Dobó, és társai, 2023 alapján)

2.3.3 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 tökeköltséggel 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, mely 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, melyet rendszerint hidrolitikus kicsapattal kombinált oldószeres extrakcióval valósítják meg. Ezt követi az értékes fémek (Co, Ni, Mn és Li) egymástól való elválasztása, szelektív ioncserélő

reagensekkel. Ezek általában valamilyen szénhidrogénszármazékban (pl. kerozin) oldott szerves kelátképző, kationcserélő reagensek. A szerves fázisban szelektíven megkötött fémionok egyszerű savas oldatokkal ismét a vizes fázisba vihetőek, ahonnan kikristályosítással, precipitációval vagy elektrolitikus redukcióval kinyerhetők tiszta fémek vagy fémvegyületek formájában. Elhasznált Li-ion akkumulátorokra a gyakran alkalmazott reagens a néhány százalékos H_2O_2 -dal adalékolt H_2SO_4 oldat. A H_2O_2 szerepe a redukció, amely nélkül 50% feletti kioldási hatásfok általában nem elérhető. A folyamat időigénye néhány óra, és többnyire 100°C alatti hőmérséklet elegendő a kioldáshoz. (Meshram és társai, 2015; Jha és társai, 2013; Zhu és társai, 2012; Swain és társai, 2007)

A klasszikus hidrometallurgiai Li-ion akkumulátor feldolgozó eljárások folyamatait illusztrálja az 5. ábra. A hidrometallurgia nem csak 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).

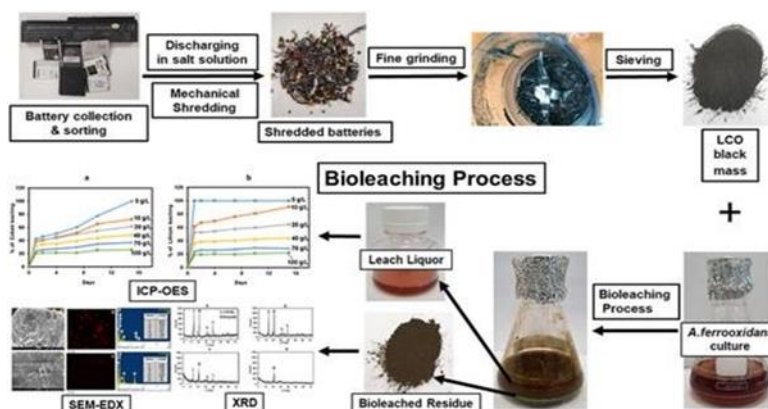


5. ábra: Kémiai kezelés általános folyamatábrája (Dobó és társai, 2023 alapján)

2.3.4. A további kutatásunk középpontjában álló biológiai eljárások

A biológus a bioeljárástechnika egyik folyamata, amely mikroorganizmusokat és metabolitjaikat használva értékes fémeket von ki többek között gyenge minőségű ércekből, hulladék nyomtatott áramkört 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, például a saját kutatásomban is résztvevő *Acidithiobacillusferrooxidans* és *Acidithiobacillus ferridurans*. Metabolizmusukban rejlő lehetőségek miatt ezeknek a baktériumoknak kiemelt szerep juthat az elektronikai hulladékok feldolgozása mellett, az energiahordozók – beleértve a biogázt is – kényszerítésében is. A mikrobiális biológiai kioldásos eljárás egy ígéretes környezetbarát technológia. A módszer számos előnnyel rendelkezik más újrahasznosítási 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 megújulók, egyszerű kultiválhatóságuk miatt. A bioeljárástechnikai 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. (Chung-Yen és társai, 2021; Mishra és társai, 2022; Bokányi és Mádainé Üveges, 2020)

Az acidofil vasoxidáló és kénoxidáló baktériumokat, például az *Acidithiobacillus ferrooxidans*-t, az *Acidithiobacillus thiooxidans*-t, a *Leptospirillum ferrooxidans*-t és a *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*-t 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, bio-kioldási folyamat lépéseit a 6. ábra szemlélteti az akkumulátorok gyűjtésétől kezdve, a biológuson keresztül, egészen a kinyert anyagok analitikai vizsgálatáig.



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

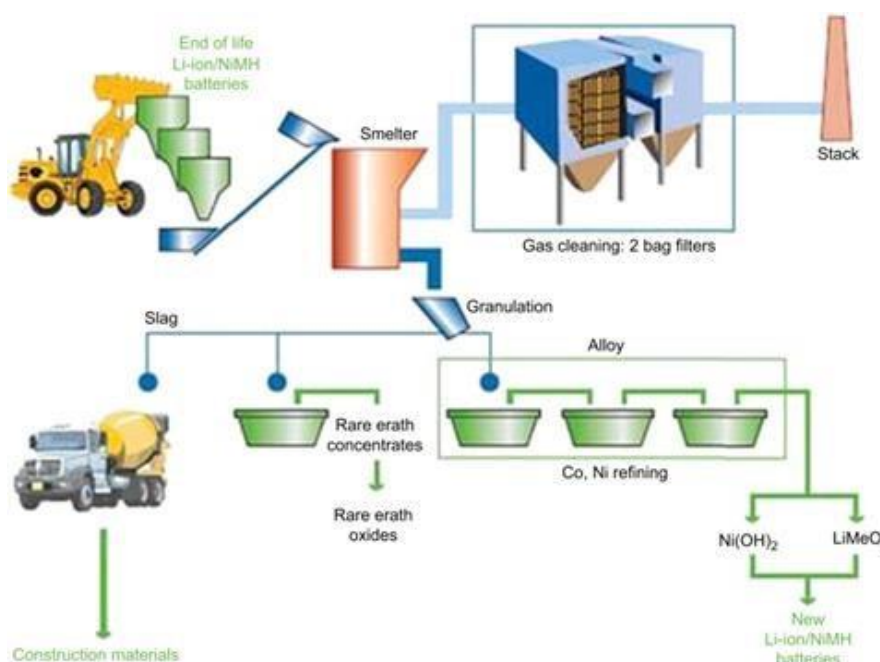
A 3. táblázatból látható, hogy a tématerület kérdésköre aktuális, ugyanis a kutatások az utóbbi évtizedben indultak el nagy számban. A Li-ion akkumulátorok mellett vizsgálták, illetve vizsgálnak még egyéb típusú akkumulátorokat, például Ni-Cd akkumulátorok (Zhu és társai, 2003; Cerruti és társai, 1998; Zhao és társai, 2008; Bajestani, és társai, 2014; Kim és társai, 2016), 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 (Khezerloo és társai, 2023). Az általam is vizsgált autotróf baktériumok gyakori alkalmazását szintén igazolja a szakirodalmi táblázat.

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

Cikk			Alkalmazott mikroorganizmus	Arány, koncentráció	Kihozatal	Analitikai módszer
Szerzők	Cím	Dátum				
Xiaojian L., Maoyou Y., Jialin 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 thermosulfidooxidans</i> (keverten)	20 g/l	94% Co és 95% Li	XRD, Mass Spectrometry
Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi, Mahsa Baniasadi	Use of adapted metal tolerant <i>Aspergillus niger</i> 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, Leli 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 Cu2+	43,1% Co --> 99,9 % Co (Cu2+)	SEM, XRD, EDX
Baoping Xin, Di Zhang, Xi an Zhang, Yunting Xia, Feng 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, YoungHae Rhee	Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2007	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	5g/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 hatékonyság 95% Co 43,5%--> 96% Ni 38,3% --> 97%	
Jia Wang, Yanchao Cui, Huichao Chu, Bingyang Tian, Huimin Li, Mingshun Zhang, Baoping Xin	Enhanced metal bioleaching mechanisms of extracellular polymeric substance for obsolete LiNixCoyMn1-x-yO2 at high pulp density	2022	Az <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferriphilum</i> , <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (keverten)	Ásványi só táptalajt alkalmazása, kén (≈75 µm, 1,0 tömeg/térfogat %) és FeSO4 (20 g/l)	A Li kvantitatív extrakciója 100% [csak biológiai kioldással] Ni +42%,Co +40%,Mn +44% [EPS hozzáadással]	Biokémiai, spektroszkópiai, felületszerkezeti képalkotási és biológiai kioldódási kinetikai módszerek
Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed 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

2.4. Li-ion akkumulátorok feldolgozása az ipari gyakorlatban

Jelenleg számos pirometallurgiai vagy olvasztó létesítmény létezik, amelyek kereskedelmi forgalomba hozzák a lítium-ion akkumulátorokból származó újrahasznosított termékeiket. Ebben az eljárásban a Li- akkumulátor előkezelési lépéseken megy keresztül, amely az aktív katódanyag visszanyerésére irányul, vagy közvetlenül az olvasztókemencébe is táplálható. 2011 nyarán a belga újrahasznosítással foglalkozó cég, az Umicore, megnyitott egy pirometallurgiai üzemet Hoboken-ben évi 7000 tonna lítium-ion 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.



7. ábra: Kombinált újrahasznosítás folyamatára (Rombach & Friedrich, 2014)

3. Laboratóriumi vizsgálatok és kísérletek

3.1 Alkalmazott berendezések

Forgótárcsás nyíró-aprító gép (P=2x11 kW), a kutatás során az LFP akkumulátor cella felnyitására használtam, a 8.ábrán látható berendezést. A forgótárcsás nyíró-aprítógép vagy másnéven forgótárcsás nyírómű elő-, durva- és középaprítására is alkalmas, de legfőképpen előaprításhoz széles körben használt berendezés. A nyírással jó hatásfokon apríthatóak a lágy, képlékeny, szívós, viszko-elasztikus és szálaz anyagok.

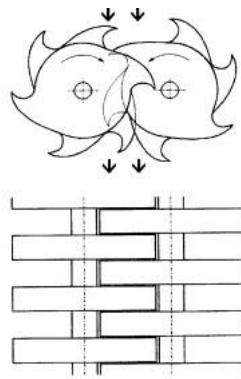


8. ábra: Forgótárcsás nyírómű a laboratóriumban (web, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

Fontos szerepet töltenek be a hulladékfeldolgozásban, a nagyméretű háztartási hulladékoktól kezdve (pl. bútor, matrac, kerékpár stb.) színesfém hulladékon, 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 10. ábrán. Forgótárcsás nyíróaprítógép alkalmazásakor a kis kerületi sebesség miatt, általában kisebb energia bevitel mellett, csekély zajjal valósítható meg a nyírás-vágás, tetszés szerinti darabokra vágja a feladott anyagot. (Faitli és társai, 2017; Csőke, 2010)



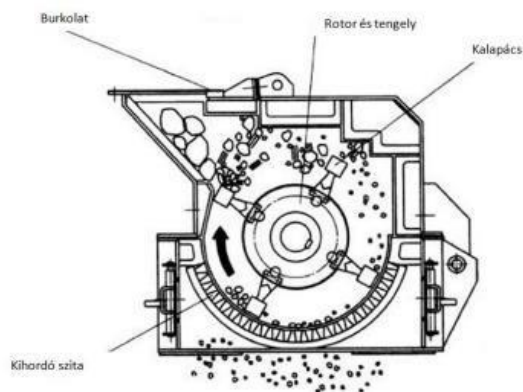
9. ábra: Forgótárcsás nyírómű felülnézete (Faitli és társai, 2017)



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

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 el vannak 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 finomaprításra alkalmas konstrukciók is léteznek, amik szálas-rostos anyagok (pl. biomassza) vagy agyagos közetek aprítására is alkalmasak, éppen ez teszi alkalmassá kompozit összetételű, elektronikai hulladék aprítására is. A komplex terhelés különösen 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 aprító teret. (Faitli és társai, 2017; Csőke, 2010)



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

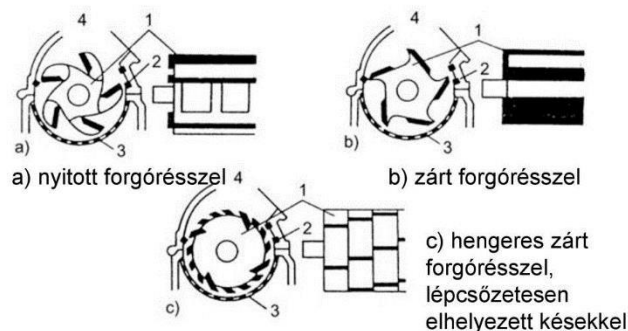
Retsch gyártmányú vágómalom Az akkumulátor minta esetén az aprítás harmadik és negyedik lépcsőben ezen berendezéssel történt.



12. ábra: Vágómalom az Intézetben (web, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

A vágómalmok általában két különböző feladatot látnak el: egyrészt szabályos darabokra aprítják a folyamatosan bevezetett szalagfém-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 pelletek stb.) is apríthatók ezen berendezéssel. A vágómalom főbb részei (melyek a 13. ábrán láthatóak) a forgó rotor [1], a rotoron elhelyezkedő vágókések (rotorkések) és a házban található álló vágókés [2], az aprítási folyamat ezek között megy végbe. A berendezéshez tartozik még egy adagolótölcsér [4] is, amelyen 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, melynek kiválasztásakor fontos szempont a rotorkések kerületi sebessége (5-30 m/s) és a kések száma (2–6 db), továbbá az elérni kívánt szemcseméret, melyhez az aprítótér alulról határoló szita [3] nyílás-méretét kell meghatároznunk és a feladott anyag jellemzőit kell ismernünk. A rotor fordulatszáma és 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. (Faitli és társai, 2017; Tihanyi 2016; Csőke, 2010)



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

Áramkészülék: TDK kutatásom során a pneumatikus készülékkel az akkumulátor minta szeparátor fólia és fémes szemcséinek szétválasztását végeztem. A légáramban történő szétválasztás elvi alapja, hogy minden szemcse rendelkezik süllyedési végsebességgel, mely függ a szemcse méretétől, alakjától és sűrűségétől. Az anyagok alkotói eltérő süllyedési végsebességgel rendelkeznek, illetve közegben való mozgásuk eltérő. Az elválasztás alapja, hogy a nagyobb sűrűségű (és nagyobb méretű) szemek nagyobb sebességgel mozognak a közegben, mint a kisebb sűrűségűek (és kisebb

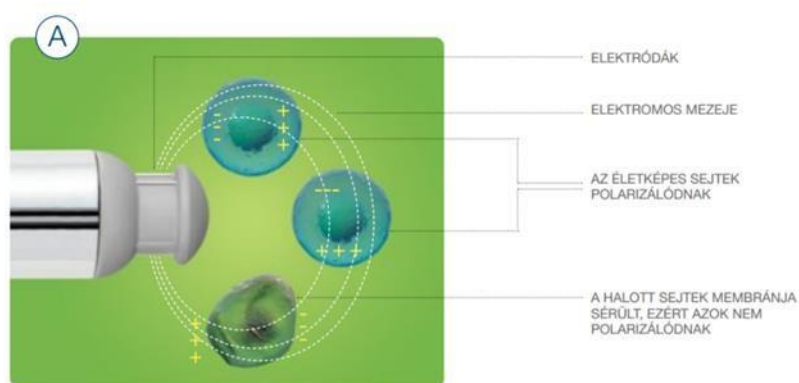
méretűek). Az áramkészülékek lehetnek ellenáramúak vagy keresztáramúak attól függően, hogy a szemcsék és a légáram milyen szöget zárnak be egymással. A süllyedési végsebesség alapján az áramkészülékekben a szétválasztás például oly módon valósul meg, hogy ha a szemcséket a mozgásukkal szemben áramló közegbe helyezzük, akkor azok a szemcsék, 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. (Faitli és társai, 2017; Csőke, 2010)



14. ábra: Pneumatikus készülék az Intézetben (web, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

Hamilton sejtsűrűségfigyelő monitoring rendszer: A műszert eredetileg emlős és rovarsejtek, valamint élesztőkultúrák megfigyelésére fejlesztették ki, így esetemben az autotóf bacillusokra 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 12 percenkénti mérésekből rajzolt diagramja minden paraméter tekintetében. Az adatrögzítést a tápvelesben mért értékek stabilizálódását követően indítjuk el, ezután történhet meg az inokulálás, mely 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 sejtek vagy sejttörmelék jelenléte nem befolyásolja. Az Incyteérzékelő kifejezetten az emlősök és rovarok sejtkultúrájának 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 kisméretű kondenzátoroknak, ezekenek 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 (f_{high}) módon mért permitivitás értékével (AG Hamilton 2017).



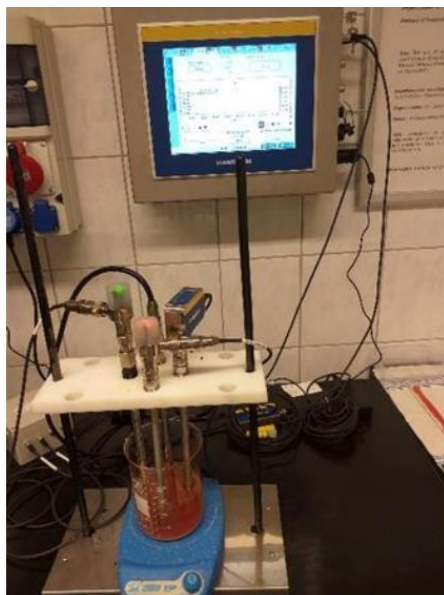
15. ábra: Incyte szenzor működési elve (AG Hamilton 2017)

Az összes sejt sűrűségének figyelése Dencyte használatával ez különösen átoltsást 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 bocsájt 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)



16. ábra: Dencyte szenzor működési elve (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 szaporodásvizsgálat során kimérni azt a specifikus frekvenciát, amely optimális az adott mikroorganizmus sejtszám növekedésének jellemzésére. A cikkben (Kiss és Németh, 2016) 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.



17. ábra: Hamilton sejtsűrűségmonitoring rendszer a Bioeljárástechnikai Laboratóriumban (saját felvétel)

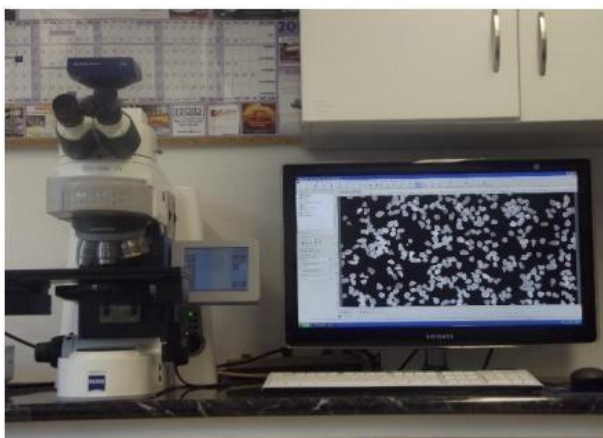
ELGA Purelab Option R filtersterilizáló: 0,2 mikrométeres, steril membránszűrővel rendelkező rendszer működése egyszerű, alapja, hogy vákuum

segítségével a felső, 500ml-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 ion-cserélt víz sterilizálására használtam, amely a baktériumok kultiválásához szükséges tápoldatba került.



18. ábra: Filtersterilizálás a Laboratóriumban (saját felvétel)

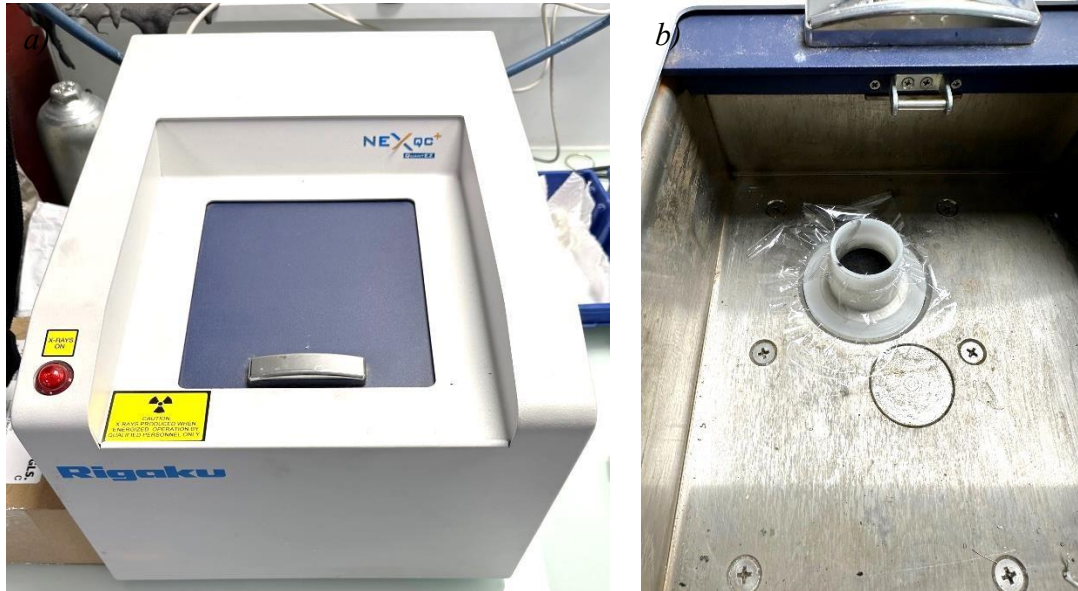
Zeiss AXIO Imager.M2m optikai mikroszkóp: A vizsgálati eszköz rendelkezik 5, 10, 20, 50 és 100-szoros nagyítású objektívekkel, valamint hozzátartozik egy PC, amely digitális képrögzítésre képes szemcseméret elemző szoftverrel rendelkezik. Kutatásom során ezen eszközzel történt a különböző aprítási lépcsőkből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



19. ábra: Optikai mikroszkóp a Nanoeljárástechnikai laboratóriumban (web, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja)

Rigaku NEC QX energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométer:

(továbbiakban XRF). Mind a back mass, mind a határkoncentráció vizsgálatot követően nyert oldatok multielemes analízisére ez a berendezés került alkalmazásra.



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

3.2 LFP akkumulátor eljárástechnikai alapvizsgálata

A szilárd hulladékok, így az elektronikai hulladékok esetében a majdani feldolgozási technológia megalapozása érdekében vizsgálatokat végzünk. Ezek az eljárástechnikai alapvizsgálatok a következőkre irányulnak:

- kémiai összetétel
- fázis összetétel
- szemcseméret eloszlás és komponensek megoszlása
- összenövési viszonyok
- fizikai szétválaszthatóság (sűrűség, mágneses tulajdonságok, vezetőképesség és egyéb fizikai tulajdonságok alapján)
- komponensek oldhatósági vizsgálata

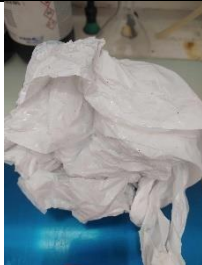
3.1.1 Kézzel szétszerelt akkumulátor-minta alkotóösszetételének vizsgálata

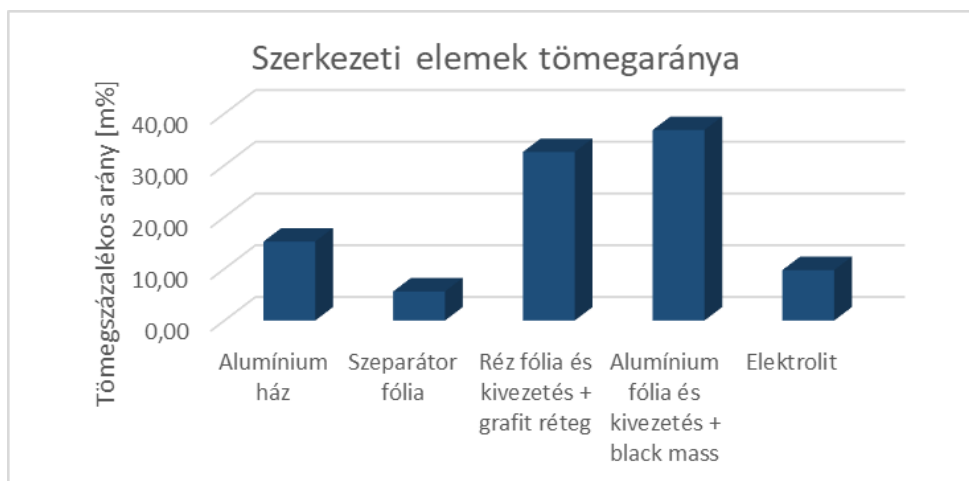
Elektronikai hulladék eljárástechnikai alapvizsgálatát általában kézi szétszereléssel célszerű kezdeni, amikor is a szétválasztható burkolatelemeket, alkotókat külön választjuk., Laboratóriumi kísérleti vizsgálataim tárgya az LFP típusú akkumulátor volt, így az alapvizsgálat során annak részegységeit különítettem el. Az akkumulátor az említett biztonsági okok miatt először teljes lemerítésre került egyszerű sóoldat segítségével, ugyanis a rákapcsolt fogyasztó (izzó) több nap után sem volt képes lecsökkenteni a feszültséget nullára. Az akkumulátor teteje sarokcsiszoló segítségével került levételre, ezután szabad levegőn kiterítve a különböző fóliákról az elektrolit elpárologtatása következett (21. ábra). A bontást követően megtörtént a részegységek tömegének lemérése és az eredendően az alumínium fólián található, onnan leválasztott black mass analitikai vizsgálata.



21. ábra: LFP akkumulátor részegységei (saját felvétel)

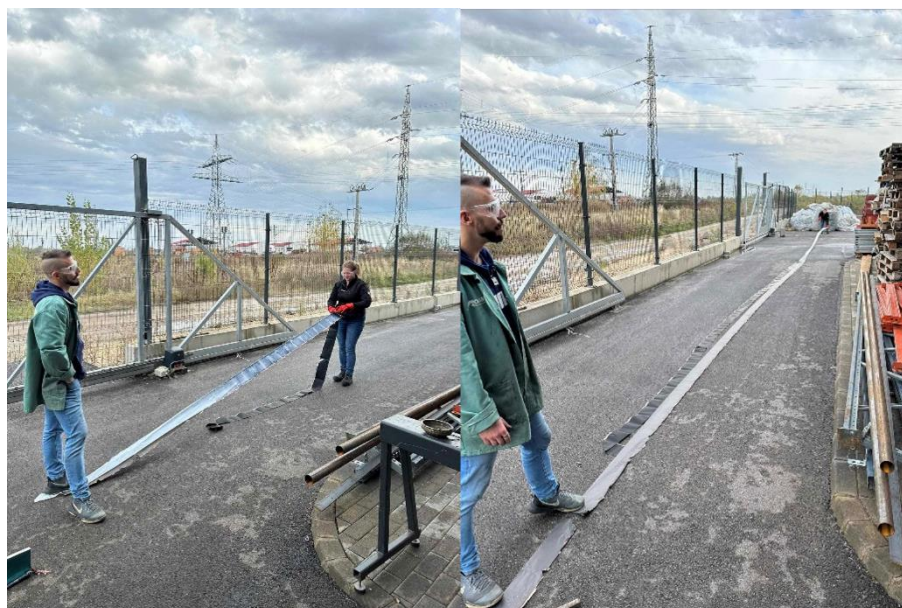
4. Táblázat Kézi bontás eredményei (saját szerkesztés)

Részegység, szerkezeti elem	Tömeg [g]	Tömeghányad [m%]	Fotók (saját felvételek)
Teljes,bontatlan akkumulátor	872	100,00	
Alumínium ház	133	15,25	
Szeparátor fólia	49	5,62	
Réz fólia és kivezetés + grafit réteg	284	32,57	
Alumínium fólia és kivezetés + black mass	321	36,81	
Elektrolit	85	9,75	



22. ábra: Kézi bontás eredménye

Érdekességképpen lemértem a kiterített akkumulátor fóliák hosszát is, így kiderült, hogy egy 20x20 cm-es LFP akkumulátor cellába fóliánként 10,37 m hosszú anyag van feltekerve szendvics-szerkezetben. A kapott hosszt a következő ábra jól szemlélteti, a bal oldali képen a fóliák kitekerésének kezdete, a jobb oldali képen a teljes fólia kiterített állapota látható.

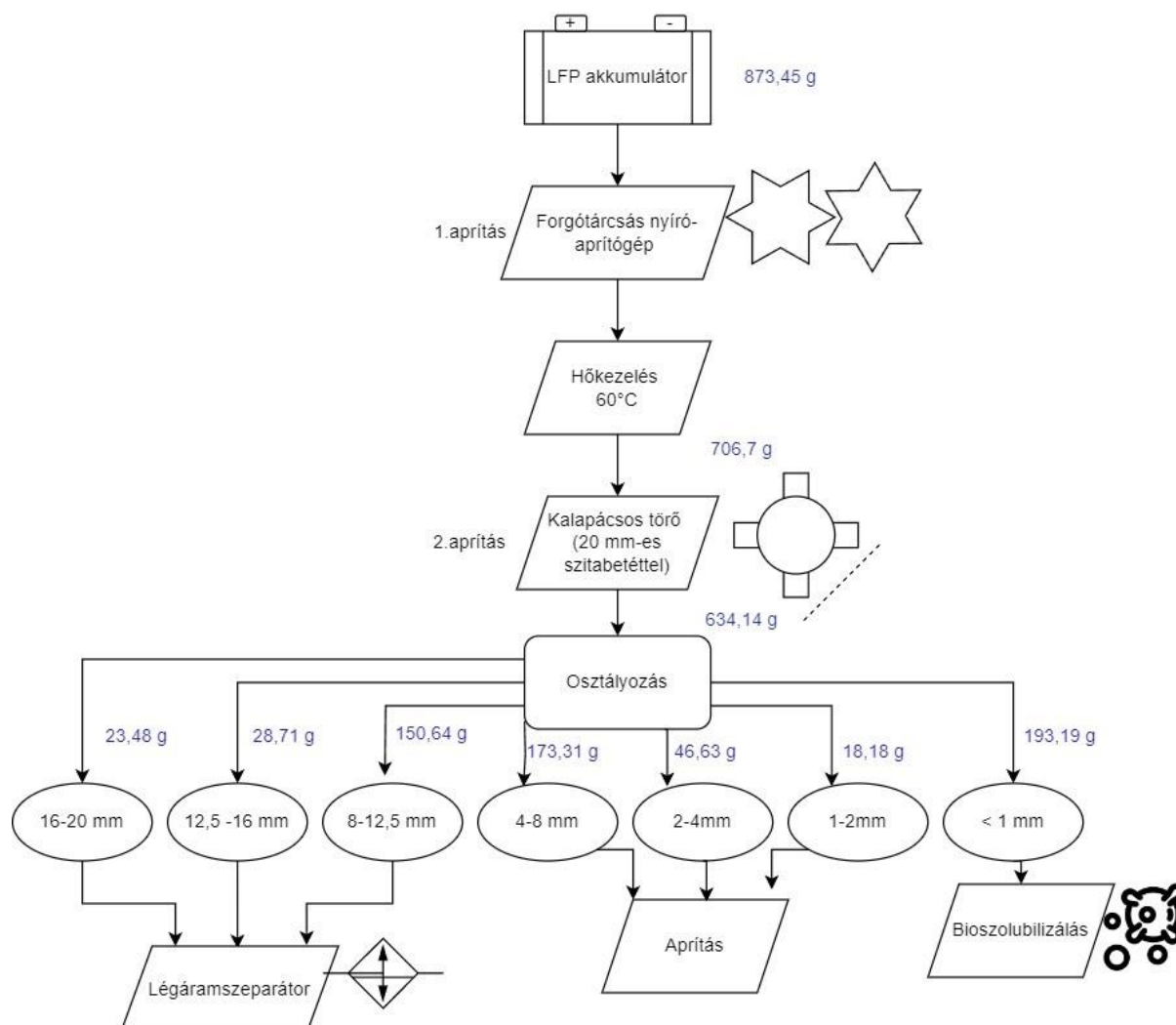


23. ábra: Akkumulátor kézi bontása (saját felvétel)

3.1.2 Aprítógéppel feltárt akkumulátor- minta kísérleti vizsgálata

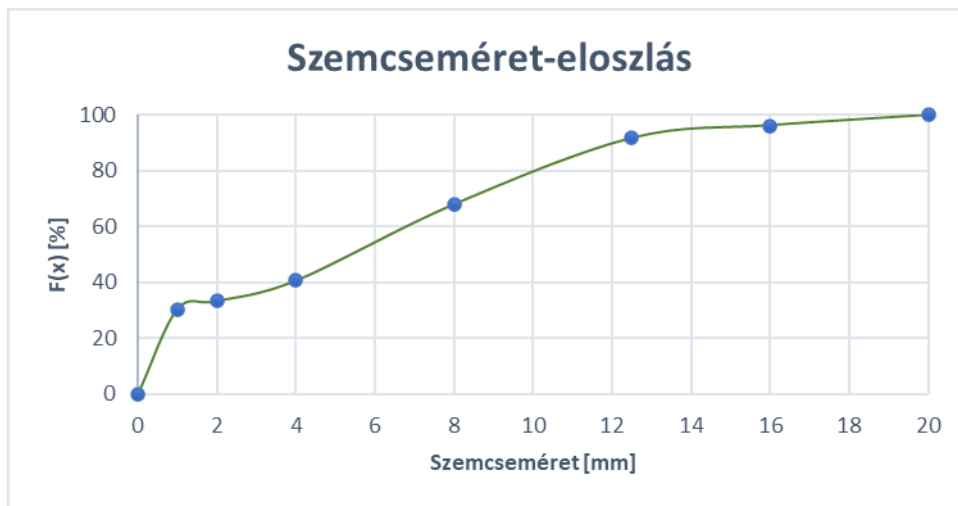
A kézi bontás mellett, ugyanezen akkumulátortípuson, megtörtént a többlépcsős aprítással megoldott gépi feltárás is, melynek folyamata a 24. ábrán látható. Technológiában semmiképpen sem javasolható a kézzel történő szétszerelés, mindenképpen meg kell találni az optimális aprítási technológiát annak érdekében, hogy

az alkotók leválaszthatók legyenek mechanikai úton, illetve a katód anyag osztályozással kinyerhető legyen.



24. ábra: Alapvizsgálat folyamatábrája (saját szerkesztés)

Első lépcsőben forgótárcsás nyírógépet alkalmaztunk, majd ezután 60 °C-on (Shin, és mtsai., 2023) hőkezelésre került az apríték, amely az erősen mérgező szerves oldószer-elektrolit- szabályozott körülmények közötti elpárologtatásához volt szükséges. Hőkezelés után az akkumulátor szemcseméretét 20 mm-es szitabetéttel ellátott kalapácsos törő segítségével tovább csökkentettük. Az akkumulátor aprítékot ezután szitasorozat segítségével különböző szemcsefrakciókra bontottam szét. A sziták lyukméretei csökkenő sorrendben a következők voltak: 16; 12,5; 8; 4; 2;1 mm. Ezen osztályzás eredményeképpen kaptam az 5. táblázatban látható tömeghányadokat, illetve az ezekből számított 25. ábrán látható szemcseméreteloszlást.



25. ábra: Aprított akkumulátor minta szemcseméret-eloszlása (saját szerkesztés)

A szemcseméret elemzés eredményei (25.ábra) alapján megállapítható, hogy az 1mm alatti porfrakció, ami az aktív anyagot tartalmazza 30 %-ot meghaladó tömeghányaddal van jelen a második aprítékban. Ez azonban nem az összes black mass, ugyanis maradt aktív anyag feltapadva a fóliákra és egyéb felületekre a PVDF ragasztó jelenléte miatt, így magasabb fokon történő hőkezelés javasolt a tapadás megszüntetése érdekében. A veszteség adódhat abból is, hogy minden eljárási lépcsőnél kiporzással is távozott az anyagáramból valamennyi finomszemcsés (aktív) anyag, ahogy az az 5.táblázatban látható. Továbbá míg a kézi bontásnál szabad levegőn történt az elektrolit elpárolgás, ezúttal viszont szárítószekrényben, az eltérő nedvességtartalom is okozhat differenciát.

A különböző szemcseméret tartományokban megfigyelhető volt különböző alkotórészek dúsulása (5.táblázat). Így a legértékesebb és kinyerni kívánt elektróda aktív anyag (black mass) az 1 mm alatti frakcióban jelent meg többségben, a 8- 20 mm szemcsetartományba került a szeparátor fólia az elektród fóliák nagyobb darabjaival együtt. Az 1-8 mm-es szemcsefrakciókban vegyesen volt megtalálható az alumínium és réz fóliák, rajtuk pedig az értékes black mass és grafit vékony rétegben. Ennek a frakciónak a további kíméletes aprítása javasolt.

5. Táblázat: Alapvizsgálat lépéseirez tartozó tömegáramok és frakciók ábrája

Anyagáram	Tömeg [g]	Tömeghányad [m%]	Fotó
Feladás	873,45	100	
1.aprítás és hőkezelés után	706,70 →aprítási veszteség+ elektrolit: 166,75 g → 19 %	81	
2.aprítás után	634,14 →aprítási veszteség/kiporzás: 72,56 g → 10%	72,6	
16-20 mm-es frakció	23,48	2,69	
12,5 – 16 mm-es frakció	28,71	3,29	
8-12,5 mm-es frakció	150,64	17,25	

4-8 mm-es frakció	173,31	19,84	
2-4 mm-es szemcsefrakció	46,63	5,34	
1-2 mm-es szemcsefrakció	18,18	2,08	
1 mm alatti szemcsefrakció (elsődleges black mass)	193,19	22,12	

Ezen megfigyelések alapján az előkészítési folyamat további lépései szemcsefrakciónként külön részfolyamatokra bonthatók. A legkisebb szemcseméretű (<1 mm) frakcióval biológiai kioldási vizsgálatok történtek, így annak előkészítéseként ebből a frakcióból vett minta került hozzáadásra a biooldószerhez a toxikus határkoncentráció vizsgálatához. A 8-20mm-es frakcióval mechanikai szétválasztási kísérleteket végeztem.

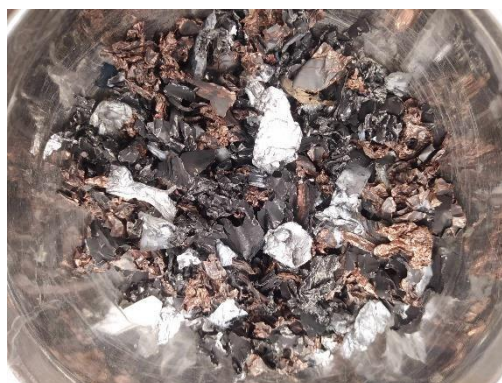
3.3 Szeparátor fólia leválasztásának kísérleti vizsgálata légáramkészülékkel

Az eljárás technikai alapvizsgálatok részét képezi az anyag szeparálhatóságának vizsgálata, például a mágnesezhetőség megállapítása végett. A legnagyobb szemcse méretű (8-20 mm) frakciót először megvizsgáltam egy permanens mágnes segítségével, hogy tartalmaz-e vaskémeket, azonban az eredmény negatív lett, így a mágneses szeparátorral való vizsgálat ezen akkumulátor típus, ezen szemcsetartománya esetén nem indokolt. A szemcseméret miatt a vezetőképesség elvén működő örvényáramú szeparátor helyett a vezető, nem mágneses fémek elválasztását a műanyag fólia szemcséktől légáramkészülékkel oldottam meg. A készülék 12 Hz-n volt működtetve, mely paraméter

meghatározása egy másik, az Intézetnél folyó kutatás (Ficsór Tege Norbert szakdolgozat) keretében történt, járműakkumulátor esetén. A 12 Hz-hez tartozó légáram sebessége 2,52 m/s volt. A légáramkészülék alkalmazása két, szinte teljesen tiszta frakciót eredményezett, egyikben a vezető, nem vasfém alumínium és réz szemcsékkel, másikban a szeparátor fólia szemcséivel. A 26. ábrán látható a légáramszeparátor felső terméke, mely 28,08 grammnyi tömegáramot képvisel. A szeparátor alsó terméke pedig a 27. ábrán látható fémes frakció, 167,3 gramm, mely az eredeti 8- 20 mm-es szemcsefrakció 82%-át teszi ki.



26. ábra Felső termék



27. ábra Alsó termék

3.4. Az elektród anyag (black mass) összetétel

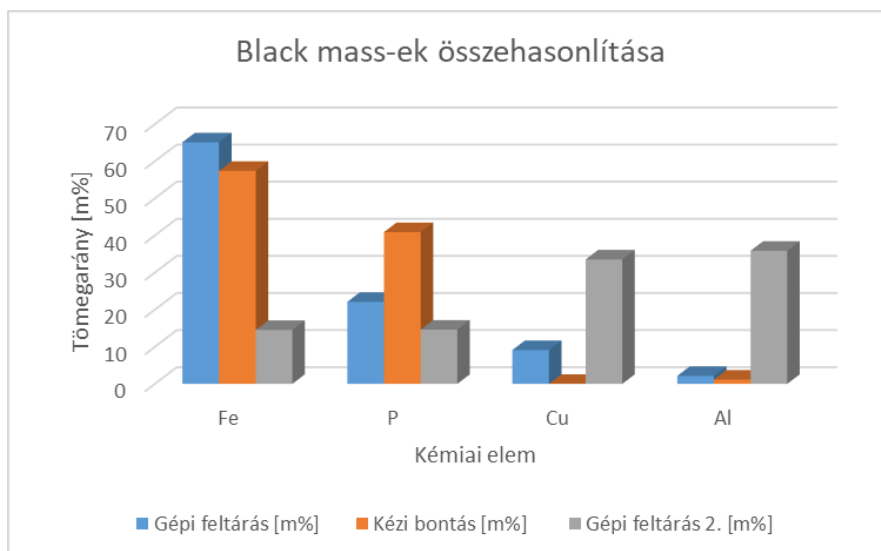
A kézi és gépi aprításból származó black massek közötti különbség az XRF-fel végzett analitika eredményein láthatóak a 6. táblázatban.

6. Táblázat Black mass-ek összehasonlítása (XRF alapján)

Kémiai elem	Gépi feltárás [m%]	Kézi bontás [m%]	Gépi feltárás 2. [m%]
Fe	65,1	57,4	14,53
P	22,1	40,9	14,63
Cu	9,11	ND	33,53
Al	2,15	1,14	35,87

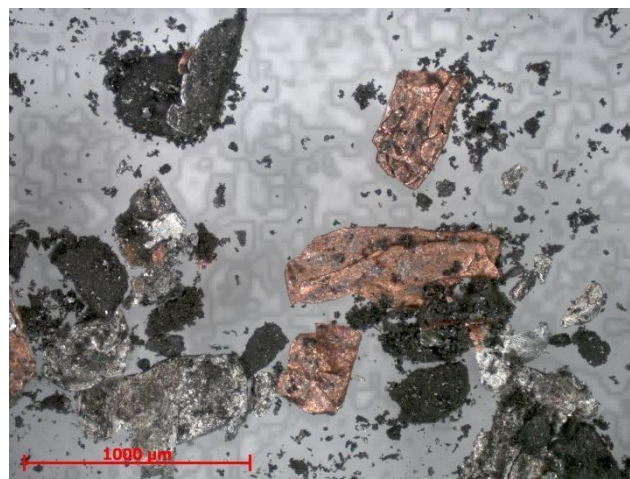
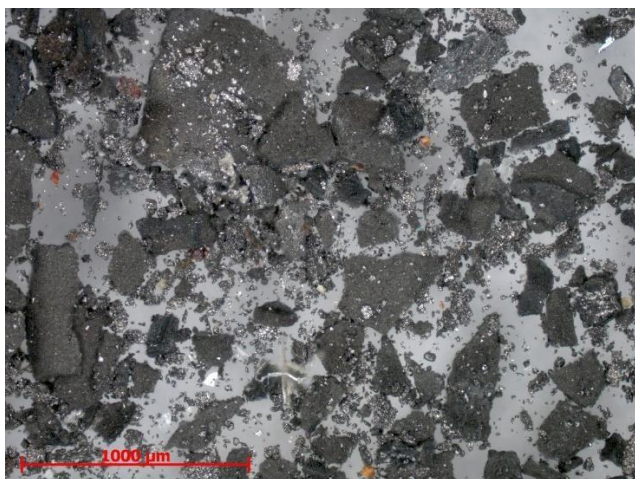
A 6. táblázatból készített összehasonlító oszlopdiagrammon (28.ábra) rögtön szembetűnik a kézi és gépi feltárásból származó black mass közötti alapvető különbség, hogy míg a gépi aprítás tartalmaz rézet, amely az anód fóliából származnak, addig a kézi feltárás black mass eredménye nem mutat réz-tartalmat. Hasonló megállapítás tehető az

alumínium tartalmat illetően is, ugyanis a kézi bontás analitikai eredménye csak annyi alumíniumot mutat, amennyit az XRF a katód fóliára felkent black mass rétegen átsugározva érzékel, míg a gépi aprításban black mass réteg nélküli alumínium szemcséket is tartalmaz. Az akkumulátor típus nevét adó vas és foszfor közel azonos mértékben/arányban van jelen mindkét mintában.



28. ábra Black mass-ek összehasonlítása (XRF alapján)

Az 1-8 mm-es frakció esetében nagyobb feltártságot kívántunk elérni további aprításokkal, melyek vágómalmon történek, először 6 mm-es, majd 3 mm-es szitabetét alkalmazásával. Ezen aprításokból származó, másodlagos 1 mm alatti frakció bár többségében továbbra is black mass volt, már jóval szennyezettebb volt az elektród fóliákból származó alumínium és réz darabkákkal/szemcsékkel. Ez a mikroszkópos (28. és 29. ábra) és XRF-es anyagvizsgálat (6. táblázat és 27. ábra) eredményein is megfigyelhető. Ezen okokból a baktériumos oldathoz a fóliákkal kevésbé szennyezett elsődlegesen kinyert 1 mm alatti black mass frakció került hozzáadásra.



29. ábra Elsődleges és 30. ábra Másodlagos aprítás black mass-ének optikai mikroszkópos felvétele

A gépi aprításokból származó black mass-eket optikai mikroszkóp segítségével is megvizsgáltuk. A 29. és 30. ábrán látható, hogy a tovább aprított black mass már lényegesen szennyezett alumínium és réz fólia szemcsékkel. Ezt igazolja az XRF-fel végzett kémiai analízis is, melynek eredménye a 6. táblázatban látható. A baktériumokhoz a kevésbé szennyezett elsődleges aprítsából származó black mass került hozzáadásra.

Az elsődleges black mass átesett továbbá, egy egyszerű vizes mosáson is, annak érdekében hogy lássuk, a víz mint oldószer mit old ki az LFP akkumulátor porából. A vizsgálat során 10,63 grammnyi LFP por került mosásra, 50 cm³ ,25 C°-os desztillált vízben, mágneses keverő segítségével 45 percen keresztül. A mosás utáni, átszűrt és szárított (szárítószekrényben, 105 C°-on, 24 órán keresztül) black mass XRF-el analizált anyagvizsgálati eredményei a következő 7. táblázatban láthatóak, összehasonlítva a mosás előtti állapottal.

7. Táblázat: Black mass összetételének összehasonlítás mosás előtti és utáni állapotban

Kémiai elem	Gépi feltárás [m%]	Mosás utáni black mass [m%]
Fe	65,1	66,38
P	22,1	22,00
Cu	9,11	8,59
Al	2,15	1,74

A 7.táblázatból az derül ki, hogy a felsorolt elemek esetén nem okozott jelentős változást a vizes mosatás.

3.5. Elektrod anyag (black mass) inhibitorhatásának vizsgálata *Acidithiobacillus Ferridurans* és *Acidithiobacillus Ferrooxidans* baktériumokra Hamilton on-line sejtmonitoring műszerrel

A Bioeljárástechnikai Laboratóriumban a baktériumok egyedi nevet kaptak, izolálási helyük alapján, mindkét elnevezés egy-egy Szlovákiában található bányára utal. A mikroorganizmusok, esetünkben a *Acidithiobacillus Ferridurans* (továbbiakban Pech) és *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (továbbiakban Karitas), kultiválása az első kulcsfontosságú lépés bármely biológiai eljárás esetén. A laborban a szaporítás a Silver-Lundgren féle 9K tápoldattal történik, melynek receptje a következő:

1. oldat:

1400 desztillált vízhez a következő anyagokat adjuk:

- 6g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

- 0,2g KCl

- 1g K_2HPO_4

- 1g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

- 0,0288g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

2. oldat:

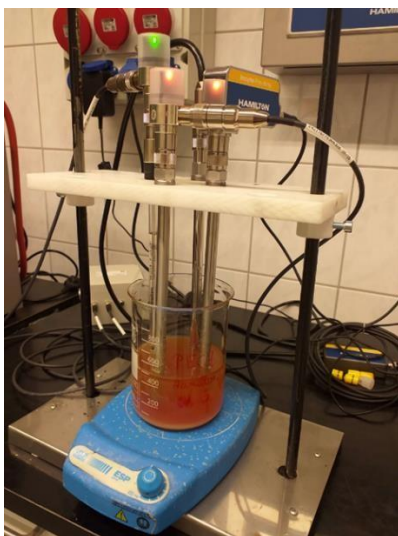
600 ml desztillált vízhez adunk:

- 88,4g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

- 40ml 0,5%-os H_2SO_4 .

Az oldatokhoz ELGA Purelab Option R víztisztítóból nyert ioncserélt vizet használtam desztillált víz helyett. Az első oldatban kis mennyiségben szükséges tápanyagok szerepelnek, míg a tápoldat fő összetevője a második oldatban szereplő vas(II) szulfát. Részben ezen összetevő aránya indokolta, hogy a Li-ion akkumulátorok közül a legnagyobb vastartalmú LFP típust választottam mintaként. A tápoldat másik fontos összetevője a kénsav, amely baktériumok életviteléhez szükséges alacsony, azaz savas 2,3 körüli pH-ért felel, illetve a vas(II) szulfát oldat alacsony pH értéken tartásáért a Fe^{2+} ionok, mint fő energiaforrás oldatban tartása végett.

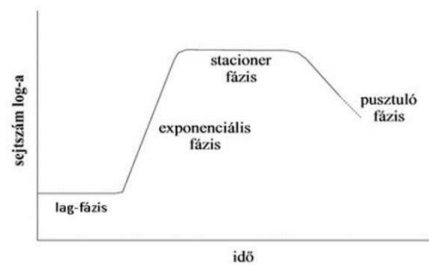
A határkoncentráció vizsgálatok során a kétlépcsős aprításból származó black mass került mindkét felszaporított baktériumot tartalmazó tápoldathoz hozzáadásra, mivel az analitikai és mikroszkópos vizsgálatok alapján ez volt a legkevésbé szennyezett fólia szemcsékkel. A hozzáadás háromféle szilárd anyag koncentrációban történt meg: 0,5 g/L, 1 g/L és 2 g/L. A baktériumok szaporodási görbéjét és ezáltal az LFP black mass-ének arra ható inhibitorhatását a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet Bioeljárástechnikai Laboratóriumába nemrégén beszerzett Hamilton sejtsűrűség-figyelő rendszer segítségével követtem nyomon.



31. ábra Hamiltonnal műszerrel való mérés (saját felvétel)

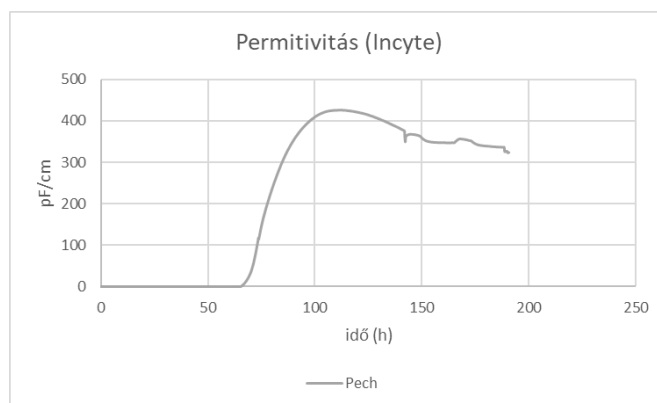
A baktériumtörzs kultiválása 9K tápoldattal 1:9 [baktérium: tápoldat] arányban történik. A kísérlet vagy mérés előtt 1 héttel történik az első szaporítás, majd a kísérlet vagy mérés első/kezdő napjának tekinthető a második szaporítás. Az ily módon elkészített 400 mL térfogatú frissen beoltott tápoldatba kerültek bele a Hamilton műszer szenzorai. A mérés során, a baktériumok által termelt jározitos csapadék okozta problémák elkerülésére, illetve inkább csak mérséklésére mágneses keverő használatára is sor került, azonban ennek ellenére is a kivált csapadék lerakódott a mérőműszer érzékelőin, ezzel olykor befolyásolva néhány szenzor eredményeit. Ennek okán a 4 mérőszensor közül csak a pH és az Incyte szenzor eredményeit hasonlítom össze. Miután a mérést nyitott üveg főzőpohárban végeztem, a párolgás okán időközönként filtersterilizált vízzel folyadékszint visszapótlás történt.

A mikrobapopuláció (gomba, baktérium) szaporodását leíró általános görbe



32. ábra: Mikrobapopuláció általános szaporodási görbéje (Prescott és társai, 1996)

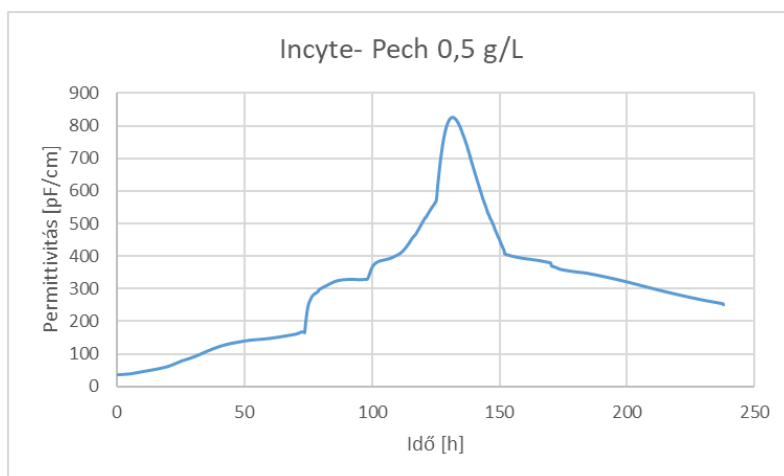
A 32. ábrán látható egy mikroorganizmus populáció általános szaporodási görbéje. A görbe alapul szolgál a Hamilton sejtsűrűségmonitoring rendszer Incyte szenzorával felvett görbék összehasonlításának. A görbe négy jól elkülöníthető szakasszal rendelkezik, melyből első a lag-fázis. Ezen fázisban a baktériumok egyfajta stresszben vannak az új környezetbe kerülés miatt, azonban amint észlelik, hogy a környezet tápanyagban dús, exponenciálisan megnövekedik a számuk és bekövetkezik a log vagy exponenciális fázis. Ezen fázis időtartományának ismerete kulcsfontosságú a szilárd hulladék, jelen esetben LFP por hozzáadása végett. A baktériumok szaporodásuk és táplálkozásuk során salakanyagot is termelnek, mely a populáció növekedésére negatív hatással van, ugyanúgy mint ahogy az LFP por is, ezért vizsgáljuk ennek inhibitor hatását. A stacioner fázis akkor következik be mikor a növekedést elősegítő és gátló tényezők aránya megegyezik. Ha a gátló tényezők többségbe kerülnek a folyamat során, inkább az inhibitor hatás érvényesül és megkezdődik a negyedik, pusztuló fázis.



33. ábra: Pech szaporodási görbéje Incyte szenzor alapján (saját szerkesztés)

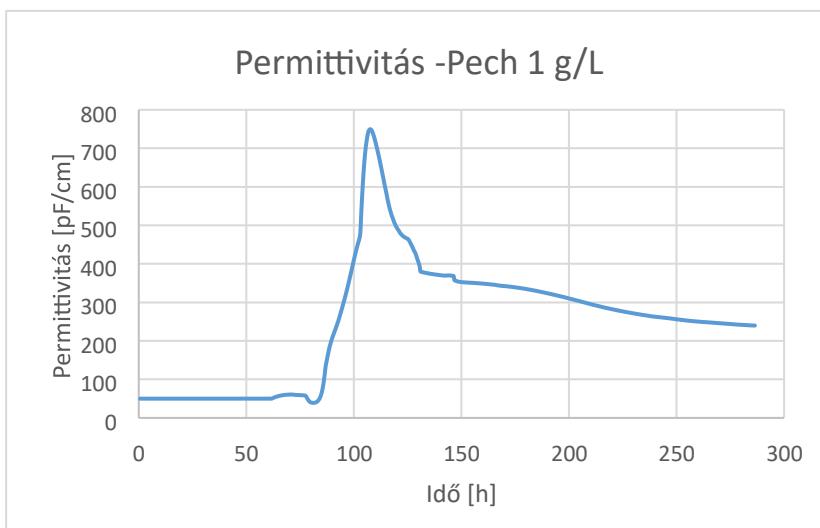
A 33. ábrán látható a Pech szaporodási görbéje LFP por hozzáadása nélkül. A görbén jól kivehetőek az általános görbe alapszakaszai. A legfontosabb, diagrammról

leolvasható adat, a görbe csúcspontjának idő paramétere, ugyanis a bioszolubilizálni kívánt elektronikai hulladék hozzáadása ekkor a legoptimálisabb.



34. ábra Pech 0,5g/L LFP (saját szerkesztés)

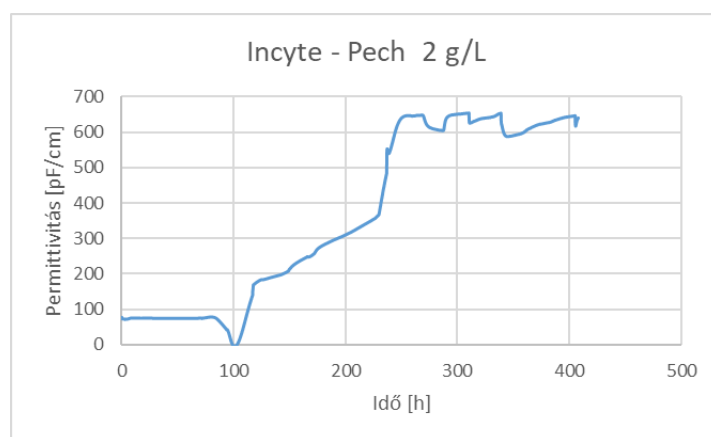
A 34. ábrán az LFP akkumulátor elsődleges gépi aprításából származó black mass hozzáadása a mérés 78. órájában történt, 0,5 g/L koncentrációban, mely 400 mL-es biooldat esetén 0,2 g mennyiséget jelent. A hozzáadás nélküli Pech szaporodási görbéjéhez képest a permittivitas magasabb értéket vesz fel a görbe maximumánál. A pusztuló fázis hasonló időpontban (kb 120. óra) következik be, azonban a görbe meredekebb lefutású, ami az inhibitor hatást igazolja. A log fázist tekintve szintén beigazolódnak az LFP black mass negatív hatása, ugyanis két, eltérő meredekségű szakaszra bontható és lassabban megy végbe az alapgörbéhez képest.



35. ábra Pech 1 g/L LFP (saját szerkesztés)

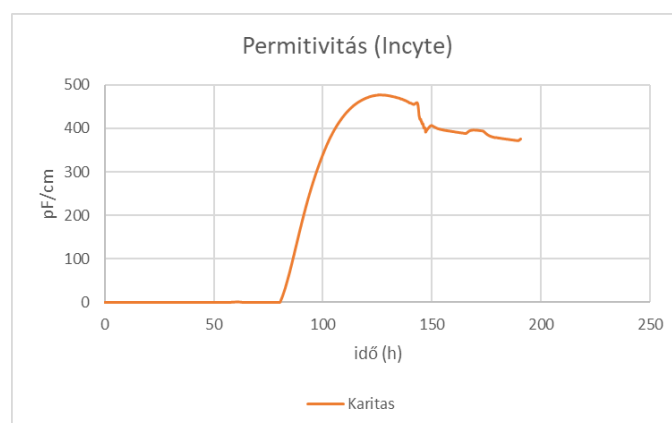
Az 1 g/L hozzáadott LFP por esetén ugyanaz a jelenség figyelhető meg, mint a 0,5 g/L-es Pech esetén: alapgörbéhez képest magasabb maximum, exponenciálisan növekvő log

és exponenciálisan csökkenő pusztuló fázis, melynek kezdete kb. a mérés 110.órájára esik. A log fázis valamelyest javul a 0,5 g/L-es kultúrához képest, iránytangense hasonló értéket vesz fel, mint az alapgörbén, így feltételezhető, hogy hozzáadott black mass-ben nem csak negatív hatású elem(ek) vannak jelen és az 1 g/L már elegendő ezen elemek kifejtsék hatásukat. Azonban a 110.óra után az inhibitor elem(ek) hatása dominál. Az LFP hozzáadása a 96.órán történt.



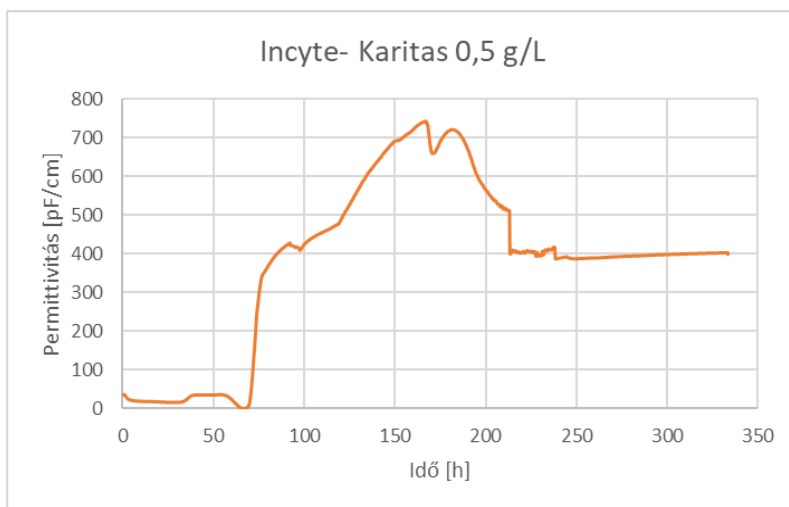
36. ábra Pech 2g/L LFP (saját szerkesztés)

A hozzáadás 140.órán történt, 2 g/L arányban, a log fázisban. A görbe még 400 mérési óra után sem kezdte meg a pusztuló fázisát, azonban a maximum érték alacsonyabb permittivitas értéken következett be, mint az alacsonyabb LFP koncentrációk esetén. A Pech 2 g/L -es szaporodási görbéjén kissé bizonytalanul, de beazonosítható a „plató”, amely a baktérium alapgörbéjén harmadik szakaszként megfigyelhető. Ezen koncentráció esetén a növekedést segítő (pozitív hatású) elemek dominálnak, eliminálva a növekedést gátló elemek hatását, ezért a pusztuló fázis a mérés ideje alatt nem következett be.



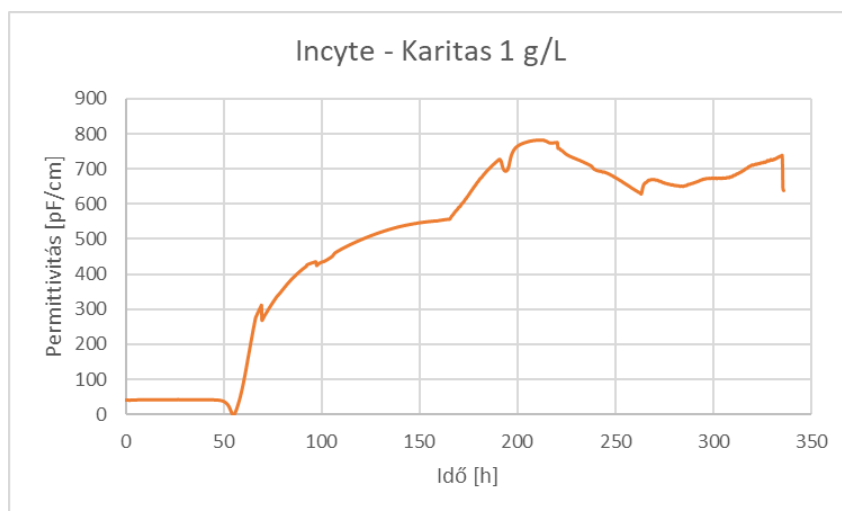
37. ábra Karitas szaporodási görbéje (saját szerkesztés)

A 37. ábrán látható a Karitas szaporodási görbéje hozzáadott LFP por nélkül. Összehasonlítva a másik baktérium görbéjével (32.ábra), a Karitas szaporodási görbéjének csúcspontja később következik és magasabb permittivitás értéket képvisel.



38.ábra Karitas 0,5g/L LFP

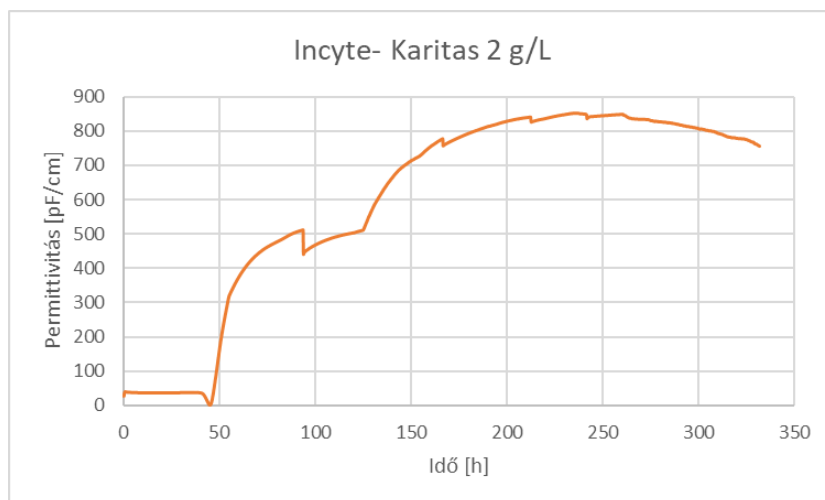
A Karitas baktériumhoz ugyanolyan koncentrációkban került hozzáadásra a gépi aprítás 1 mm alatti frakciója. A 0,5 g/L -es görbe, ahogy Pech esetén, itt is magasabb maximummal rendelkezik, mint a Karitas alapgörbéje, de mind a négy szaporodási szakasz megfigyelhető a 38. ábrán, így az inhibitor kevésbé érvényesül, mint Pech esetén ugyanezen hozzáadott koncentrációban, tehát a Karitas ellenállóbb baktériumtörzsnek tekinthető. Azonban a log fázis ebben az esetben is elnyújtottabban megy végbe, fázis két különböző meredekségű szakaszra bontható. Az LFP por hozzáadás a 72. órában történt meg.



39.ábra Karitas 1 g/L LFP

Az LFP por hozzáadása a 92.órában történt meg, 1 g/L formájában, mely koncentráció ebben az esetben is elegendő volt ahhoz, hogy a pozitív hatású ionok hatása fellelhető

legyen a 39.ábrán látható görbén, azonban az inhibitor hatás itt is megmutatkozik a log fázis ugyanis nem élesen meredek, mint a baktérium alapgörbéjén.



40.ábra Karitas 2g/L LFP

A 2 g/L-nyi black mass a 94. órában került hozzáadásra a biooldathoz, mely lokális csökkenést hozott létre a szaporodási görbén. Az előző esetekhez képest a Karitas 2g/L LFP koncentrációval bíró görbéjén a permittivitás maximuma átlépte a 800 pF/cm -t és még a mérés végére sem csökkent 700 pF/cm alá, tehát a szaporodást segítő elemek domináltak. A Karitas görbéin nem látható a Pech esetén megjelenő meredek pusztuló fázis, egyik koncentráció esetén sem, így kijelenthetjük, hogy a Karitas ellenállóbb ugyanazon fémkoncentrációkkal szemben.

A hozzáadott black mass-t tekintve, a LiFePO_4 vegyület, valamint az elektród főliákból származó Cu és Al a kísérlet pH-ján (2 -2,5 pH között) disszociálnak. A vegyület Fe^{2+} , Li^+ és PO_4^{3-} ionokra esik szét, melyek közül a vas(II) kationt mint tápanyagot hasznosítják a baktériumok, a foszfát aniont pedig sejtépítésre fordítják, így ezen ionok hatása pozitívnak tekinthető a populáció szaporodására nézve. A lítium kation mint inhibitor jelenik meg a rendszerben. noha a szakirodalomban (Plotnikov és társai, 2023) ellentmondásos adatok találhatók. A jelenlévő Cu^+ és Al^{3+} esetén is ezt feltételeztük, ugyanis (Zevenhuizen és társai,1979) beszámoltak arról, hogy a réz-kation a lag-fázis megnyújtását eredményezi.

A görbék lefutása alapján a felsorolt fémionok disszociáltan jelen voltak kísérleti adataink alapján - a rendszerben, ennek hatására felborult a populáció növekedése, és igazoltta vált az inhibitor hatás. Black mass koncentráció és a populációs görbe növekedése között az összefüggés váratlan módon alakul. Azzal magyarázható ez a

jelenség, hogy a nagyobb koncentrációknál a nutriensekként szereplő komponensek hatása dominál az inhibitor hatásúak fölött.

A Hamilton rendszer által alkotott görbék első 20-30 órája, mely a baktériumok szaporodási görbéjén a lag fázist jelenti, rendszerint magas mérési bizonytalansággal bír, ezért azok korrigálására volt szükség, így kaptam a dolgozatban is szereplő végleges görbéket.

4. Összefoglalás, konklúziók

Összefoglalásként megállapítható, hogy a gépi mechanikai feltárást az összes black mass kinyerése érdekében tovább kell folytatni, különösen a 1-8 mm -es frakció esetén, melyet szakdolgozatom keretében el is végzek. A black mass ragasztóanyagának eltávolítására a 60 C°-on végzett hőkezelés nem volt elegendő, magasabb hőmérsékletre van szükség a nagyobb mértékű értékes anyag kinyerése végett.

A gépi aprítás során keletkezett 1 mm alatti frakcióba, a tiszta, kézi bontásból származó black mass -hez képest, belekerül még az anód, katód és szeparátor fólia egyrésze is.

Mivel az XRF berendezés Li tartalmat nem mér/érzékel, ám ez az akkumulátor egyik fő komponense, ezért indokolt az analízis elvégzése lángatomadszorpciós spektrofotométerrel is, megfelelő minta előkészítést (oldatba vitelt és hígítást) követően.

A baktériumokhoz adott black mass inhibitor hatását tekintve a hozzáadás egyértelműen változást okoz a szaporodási görbe lefutásában, azonban ez a hatás eltérő a két baktérium és a különböző black mass koncentrációi esetén. A Karitas ellenállóbbnak bizonyult, az egyre növekvő koncentrációk pedig a pozitív hatású komponensek dominanciáját eredményezték. Az inhibitor hatás pontos fém-koncentrációinak meghatározásához és a görbék összehasonlításához „egy mérés nem mérés,, elvén a vizsgálatok többszöri elvégzése szükséges.

A TDK dolgozatom folytatásának tekinthető szakdolgozatomban a black mass hozzáadása további, megnövelt koncentrációkban is hozzáadásra kerül és bioszolubilizálási folyamat nyomonkövetésre kerül pH, oxi-redoxi potenciál és kémiai elemekre történő lángatomadszorpciós berendezéssel végzett analízis formájában, mellyel az LFP akkumulátor további fő alkotója, a Li koncentrációja is mérhető az oldatmintákban.

5. Irodalomjegyzék

- AG, H. B. (AG Hamilton 2017). A sejtsűrűség figyelő rendszer - Használati útmutató.
- 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 Vol. 132*, 309-316.
- Barótfi, I. (2000). Környezettechnika. *Mezőgazda*.
- Dr. Bokányi, Ljudmilla, és Valéria Mádainé Üveges. „Fémek kinyerése elektronikai hulladékból bioszolubilizációval.” *Bányászati és Kohászati Lapok, OMBKE*, 153.évfolyam, 2020/4, 2020 : 35-41.
- Buchert, M., Manhart, A., Bleher, D., & Pingel, D. (2012). Recycling critical raw materials from waste electronic equipments. In *LANUV e-waste ressourcen*.
- Cerruti, C., Curutchet, G., & Donati, E. (1998). Bio-dissolution of spent nickel–cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology Vol. 62, Issue 3*, 209-219.
- Chung-Yen, J., Pang-Chieh, J., & Jiujun Zhang, S. (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage - Vol. 35*.
- Csőke, B., Faitli, J., Dr.Mádainé Üveges, V., Magyar, T., & Nagy, S. (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.
- Prof. Dr. Csőke, Barnabás. „Hulladékok ártalmatlanítása, kezelése és hasznosítása.” *Támop tananyag 6.fejezet, Hulladékonline*, 2010: 40-159.
- Dobó, Z., Dinh, T., & Kulcsár, T. (2023). A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports 9*, 6362-6395.
- Eronen, J. (2017). *Recovery of lithium from lithium ion battery waste*. Master Thesis for the degree of Master of Science in Technology, Espoo.
- Faitli, J., Gombkötő, I., Mucsi, G., Nagy, S., & Antal, G. (2017). *Mechanikai Eljárástechnikai Praktikum*. Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.
- Gahan, C., Srichandan, H., Kim, D.-J., & Akcil, A. (2012). Biohydrometallurgy and Biomineral Processing Technology: A Review on its Past, Present and Future. In *Research Journal of Recent Sciences Vol. 1 (10)* (old.: 85-99).
- Gaines, L., Richa, K., & Spangenberg, J. (2018). Key issues for Li-ion battery recycling. *MRS Energy Sustain.*, 5.
- Gentina, J., & Acevedo, F. (2013). Application of bioleaching to copper mining in Chile. In *Electronic Journal of Biotechnology Vol. 16* (old.: 16).

- Gholami, R., Borghei, S., & Mousavi, S. (2011). Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy Vol. 106, Issues 1–2*, 26-31.
- Guoxing, R., Songwen, X., Meiqiu, X., Bing, P., Fenggang, 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. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*.
- Hegedüs , N., Balázs, C., Furkó, M., & Balázs, K. (2021). Környezetbarát energiatermelés, energiahatékonyság és közlekedés szempontjából kritikus üvegek, kerámiák és fémek. *ANYAGOK VILÁGA, XVI (1)*, 62-80.
- Hu, X., Li, S., & Peng, H. (2012). A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources vol.198*, 359-367.
- Huang, Y., Han, G., Liu, J., Chai, W., Wang, W., Yang, S., & Su, S. (2016). A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. In *Journal of Power Sources Vol. 325* (old.: 555- 564). Jackel, H., & Schubert, G. (1997). Die Zerkleinerung der Abfälle mittels Rotorscheren . *Freiberger Forschungshefte* , 82-98 .
- Jha, M., Pandey, B.D, Kumari, A., Jha, A., & Kumar, V. (2013). Recovery of Lithium and Cobalt from Waste Lithium Ion Batteries of Mobile Phone. *Waste Managemenet Vol. 33*, 1890-1897.
- Khezerloo, S., Nasirpour, N., Pourhossein, F., & Mousavi, S. (2023). Bioleaching of indium from spent light-emitting diode monitors and selective recovery followed by solvent extraction. *Journal of Environmental Management Vol. 335*.
- Kim, M.-J., Seo, J.-y., Choi, Y.-S., & Kim, G.-H. (2016). Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni– Cd batteries by *Aspergillus* species. *Waste Management Vol.51*, 168-173.
- Kiss, B., & Németh, Á. (2016). Application of a High Cell Density Capacitance Sensor to Different Microorganisms. In *Periodica Polytechnica Chemical Engineering 60(4)* (old.: 290-297).
- Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., & Kuang , G. (2017). Recovery of lithium, iron and phosphorus from spent LiFePO₄batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system. In *ACS Sustainable Chem. Eng.*, (old.: 8017–8024).
- Meshram, P., Pandey, B., & Mankhand, T. (2015). Hydrometallurgical Processing of Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) in the Presence of a Reducing Agent with Emphasis on Kinetics of Leaching. *Chemical Engineering Journal Vol.281*, 418-427.
- Minos, S. (2023). *How Lithium-ion batteries work* . energy.gov- EnergySaver.

- Mishra, G., Jha, R., Meshram, A., & Singh, K. (2022). A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering Vol.10 Issue 6*.
- Nagy, S. (2022). Városi bányászat: fókuszban az elektronikai hulladékok. *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK- BÁNYÁSZAT, 2022/I–II. szám 155.évfolyam*, 31-37.
- Omar, H., & Sohrab, R. (2015). Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review, *Frontiers of Chemical Science and Engineering Vol. 9* (old.: 15-32).
- Plotnikov, Evgenii , Dariya Pukhnyarskaya & Anna Chernova (2023) , Lithium and Microorganisms: Biological Effects and Mechanisms, *Current Pharmaceutical Biotechnology* , 1623-1629
- Prescott, L., Harley, J., & Klein, D. (1996). Microbiology 3 rd. ed. Dubuque,IA: WBC.
- Prof. Dr. Csőke , B. (2010). Hulladékok ártalmatlanítása, kezelése és hasznosítása. *Támogatott anyag 6.fejezet, Hulladékonline*, 40-159.
- Ren, G.-X., Xiao, S.-w., Xie, M.-q., Pan, B., Chen, J., Wang, F.-g., & Xia, X. (2017). Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on FeO–SiO₂–Al₂O₃ slag system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China Vol.27 Issue 2*, 450-456.
- Rombach, E., & Friedrich, B. (2014). Recycling of Rare Metals. In *Handbook of Recycling* (old.: 125-150).
- Roy, J., Cao, B., & Madhavi, S. (2021). Metal extraction from spent lithium-ion batteries (LIBs) at high pulp density by environmentally friendly bioleaching process. *Journal of Cleaner Production, Vol. 280, Part 2*.
- Shahrabi-Farahani, M., Yaghmaei , S., Mousavi , S., & Amiri, F. (2014). Bioleaching of heavy metals from a petroleum spent catalyst using Acidithiobacillus thiooxidans in a slurry bubble column bioreactor. *Separation and Purification Technology Vol. 132*, 41-49.
- Shin, Y., Kim, S., Park, S., Hyeoncheol, J., Ban, S., Sungho, B., . . . Jihyeon , B. (2023). A comprehensive review on the recovery of cathode active materials via direct recycling from spent Li-ion batteries. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 18* (old.: 113693).
- Swain, B., Jeong , J., Lee, j., Lee, G.-H., & Sohn, J.-S. (2007). Hydrometallurgical Process for Recovery of Cobalt from Waste Cathodic ActiveMaterial Generated during Manufacturing of Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources Vol. 167*, 536–544.
- Szabó, D. (2018.). *Li-ion akkumulátorok mechanikai feldolgozása kísérleti úton*. 6-10, Miskolci Egyetem, szakdolgozat.
- Tian, D., Yonghui, B., Sheng, S., Yuan, L., Yang, Z., Fan, X., & Zhang, W. (2016). A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers. In *Electrochimica Acta Vol. 190* (old.: 134-140).

- Tihanyi, P. (2016). Fizikai mintaelőkészítés . *Mintavétel és mintaelőkészítés műszeres analitikusok számára* .
- Wang, W., & Wu, Y. (2017). An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China. In *Resources, Conservation and Recycling Vol. 127* (old.: 233-243).
- web. (EnergysysTM). Dr.Nagy , László- Lítium ion kkumulátorkmüzemeltetési kérdései.
Forrás:
http://www.mee.hu/files/files/dr__nagy_laszlo_-_litiumion_akkumulatorok_uzemeltetesi_kerdesei.pdf web.
(Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet honlapja).
- webBlackridge. (2022). What is a Lithium ion battery? What are the types of Lithium ion batteries? *Blackridge Research and Consulting blog*.
- webTME. *Technical Master Event Electrical Components*. 2021.
<https://www.tme.eu/hu/>.
- Xia, M., Bao, P., Liu, A., Wang, M., Li Shen, Runlan Yu, Yuandong Liu, Miao Chen, Jiaokun Li , Xueling Wu, & Guanzhou Qiu, Weimin Zeng. (2018). Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. *Resources, Conservation and Recycling Vol. 136*, 267275.
- Xiao, S., Ren, G., Xie, M., Pan, B., & Xia, X. (2017). Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Smelting Reduction Process Based on MnO–SiO₂– Al₂O₃ Slag System. *Journal of Sustainable Metallurgy Vol. 3*, 703-710.
- Yadava, P., Jie, C., Tan, S., & Srinivasan, M. (2020). Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries. In *Journal of Hazardous Materials Vol. 399* (old.: 123068).
- Zevenhuizen, L.P.T.M, Jan Dolfing, Eshuis E.J., Ineke J. Scholten-Koerselman (1979),
Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free ion concentration, *Microbial Ecology* 5(2), 139-146
- Zhao, L., Yang, D., & Zhu, N.-W. (2008). Bioleaching of spent Ni–Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load. *Journal of Hazardous Materials Vol.160, Issues 2–3*, 648-654.
- Zhu, N., Zhang, L., Li, C., & Chunguang Cai. (2003). Recycling of spent nickel–cadmium batteries based on bioleaching process. *Waste Management Vol. 23, Issue 8*, 703-708.
- Zhu, S., He, W., Li, G., Zhou, X., Zhang, X., & Huang, J. (2012). Recovery of Co and Li from Spent Lithium-Ion Batteries by Combination. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2274-2281.

6. Mellékletek

1.melléklet: Teljes szakirodalmi táblázat

Cikk	Dátum	Elektronikai hulladék	Alkalmazott mikroorganizmus	Arány,koncentráció	Kihozatal	Analitikai módszer		
Szerzők Xiaojian L., Maoyou Y., Jiali n L., Shoupeng L., Zihang L., Yanghong D., Zhijie G., Qi aowei G., Xiaodi F., Shuiyu S.		Cím Synergistic enhancement of metal extraction from spent Li-ion batteries by mixed culture bioleaching process mediated by ascorbic acid: Performance and mechanism	2022	Li-ion akkumulátor	Acidithiobacillus caldus, Sulfobacillus thermosulfidooxidans (keverten)	20 g/l	94% Co és 95% Li	XRD, Mass Spectrometry
Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi, Mahsa Baniasadi	2018	Li-ion mobil akkumulátor	Aspergillus Niger	1% (w/v)	100% Li, 94% Cu, 72% Mn, 62% Al, 45% Ni, and 38% Co	SEM, FTIR, XRD, EDX, és térképezési elemzések		
Guisheng Zeng a b, Shengli an Luo, Xiaorong Deng , Lei Li, Chaktong Au	2013	Li-ion akkumulátor	Acidithiobacillus ferrooxidans	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	2011	Li-ion akkumulátor	Acidithiobacillus ferrooxidans	0,75 g/l Cu2+	43,1% Co --> 99,9 % Co (Cu2+)	SEM, XRD, EDX		
Baoping Xin, Di Zhang, Xia n Zhang, Yunting Xia, Feng Wu, Shi Chen, Li Li	2009	Li-ion akkumulátor	mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria					
Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim, D.E. Ralph c, Jong-Gwan Ahn, YoungHa Rhee	2007	Li-ion akkumulátor	Acidithiobacillus ferrooxidans	5g/l		EDXA		
Nanwen Zhu, Lehua Zhang, Chunjie Li, Chunguang Cai	2003	Ni-Cd akkumulátor	Thiobacillus ferrooxidans Thiobaxillus thiooxidans	Primer iszap : 65 % (v/v) Másodlagos iszap: 35 % (v/v)				
C Cerruti, G Curutchet, E Donati	1998	Ni-Cd akkumulátor	Thiobacillus ferrooxidans	0,05 - 2 g/l	(93 nap után) 100% Cd, 96.5% Ni , 95.0% Fe			
Ling Zhao, Dong Yang, NanWen Zhu	2008	Ni-Cd akkumulátor	A szennyvíziszapban található bennszülött acidofil tiobacillusokat mikroorganizmusként, magát az iszapot pedig táptalajként használták.	1 l/d bejutó biokénsav		SEM, XRD		
Tannaz Naseri, Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi	2019	Li ion akkumulátorok érme cellái	Acidithiobacillus thiooxidans	30g/l	99% Li, 60% Co, 20% Mn	XRD, EDX, SEM, FTIR		
M. Ijadi Bajestani, S.M. Mousavi, S.A. Shojaosadati	2014	Ni–Cd és NiMH akkumulátorok	Acidithiobacillus ferrooxidans	Három fém egyidejű extrakciójának maximalizálása érdekében a kezdeti pH, a részecskeméret és a kezdeti Fe3+ koncentráció optimális értéke 1, 62 µm és 9,7 g/l volt.	87% Ni,67%Cd,97,3% Co	ICP, XRD		
Yayun Xin, Xingming Guo, Shi Chen, Jing Wang, Feng Wu, Baoping Xin	2016	Li-ion akkumulátor	Acidithiobacillus thiooxidans	1% pulp density	4 értékes fém átlagos extrakciós hatékonysága elérte a 95%-ot, különösen a Co és Ni felszabadulási hatékonysága 43,5%-ról 96%-ra, illetve 38,3%-ról 97%-ra emelkedett			
Mingchen Xia , Peng Bao a, Ajuan Liu , Mingwei Wang , Li Shen , Runlan Yu , Yua ndong Liu , Miao Chen , Jia okun Li , Xueling Wu , Gua nzhou Qi, Weimin Zeng	2018	Nyomatott áramkör NYÁK	Fungal-mix: Purpureocillium lilacinum (71,9%) Aspergillus niger (27,9%)	8% (w/v)	56.1 ± 0.69% of Cu, 15.7 ± 0.87% of Al, 20.5 ± 0.78% of Pb, 49.5 ± 0.38% of Zn and 8.1 ± 0.34% of Sn	SEM, XRF		

Min-Ji Kim a, Ja-Yeon Seo , Yong-Seok Choi, GyuHyeok Kim	Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by <i>Aspergillus</i> species	2015	Zn-Mn és Ni-Cd akkumulátorok	<i>hat. Aspergillus faj [A. fumigatus A. flavipes, A. japonicus, A. tubingensis, A. versicolor, A. niger]</i>	Mind a hat <i>Aspergillus</i> faj szerves savtermelésének vizsgálatát 250 ml-es Erlenmeyerlombikban végezték, amelyek 100 ml sterilizált táptalajt	Az <i>A. niger</i> kivételével minden faj több mint 90%-os fémetásvoltást mutatott a Zn-Mn akkumulátorból. A Ni–Cd akkumulátor esetében a fémek több mint 95%-át	
---	---	------	------------------------------	---	--	--	--

Jia Wang , Yanchao Cui , Huichao Chu, Bingyang Tian, Huimin Li , Mingshun Zhang , Baoping Xin	Enhanced metal bioleaching mechanisms of extracellular polymeric substance for obsolete LiNi _{0.5} Co _{0.5} Mn _{1-x} yO ₂ at high pulp density	2022	Li-ion akkumulátor	<i>Az Acidithiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrophilum, Acidithiobacillus ferrooxidans (keverten)</i>	Ásványi só táptalajt alkalmazása, kén (=75 µm, 1,0 tömeg/térfogat%) és FeSO ₄ (20 g/l) esetében.	A Li kvantitatív extrakciója 100%-os extrakciót ért el biológiai kioldással 4%-os (w/v) cellulózszűrőség mellett, függetlenül az EPS adagolásától, de a hozzáadott EPS jelentősen javította a Ni, Co és Mn biológiai kioldási hatékonyságát 42% kal,	Biokémiai, spektroszkópiai, felület szerkezeti képalkotási és biológiai kioldási kinetikai módszerek
M. Shahrabi-Farahani , S. Yaghmaei, S.M. Mousavi , F. Amiri	Bioleaching of heavy metals from a petroleum spent catalyst using <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> in a slurry bubble column bioreactor	2014	kőolaj katalizátor	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,9% (v/w)	maximális extrakció 87% ± 5,5% Mo, 37% ± 2,6% Ni és 15% ± 1,3% Al	Design Expert 7.1.4 software
Roya Mafi Gholami a, Seyed Mehdi Borghel b, Seyyed Mohammad Mousavi c	Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	2010	Mo–Co–Ni finomítói katalizátor	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans és Acidithiobacillus thiooxidans</i>		30 nap elteltével 1,8–2,0 pH-n 63% Al, 96% Co, 84% Mo és 99% Ni maximális extrakciót érték el. Az <i>A. thiooxidans</i> felhasználásával kén jelenlétében végzett legmagasabb extrakciók azonban 2,4% Al, 83% Co, 95% Mo és 16% Ni voltak 30 nap után, 3,9–4,4 pH mellett.	ICP-OES, XRD, SEM
Samaneh Khezerloo , Niloofer Nasirpour , Fateme Pourhosseln , Seyyed Mohammad Mousavi	Bioleaching of indium from spent light-emitting diode monitors and selective recovery followed by solvent extraction	2023	LED	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans és Acidithiobacillus thiooxidans</i>	az optimalizált oltóanyag százalékok (1,5 és 0,5% (v/v) <i>A. ferrooxidans</i> és <i>A. thiooxidans</i> és 60 g/l (sejtsűrűség) mellett 2-es kezdeti pH-n körülbelül 100%-os indium-visszanyerés érhető el (18 nap alatt)	Az indium-extrakcióhoz a vizes és szerves fázis térfogatának és időtartamának optimális arányát 1, illetve 30 percben határoztuk meg, így az indium kihozatala 91,5% lett. Az 5 M kénsav használata szintén hatékony sztrippelési folyamatot eredményezett. Végül a nátrium-hidroxid indium kicsapást hajtott végre, és 94 tömeg%-os indium végső csapadékot kaptunk.	
Nazanin Bahaloo Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi	Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by <i>Aspergillus niger</i>	2016	Li-ion akkumulátor	<i>Aspergillus niger</i>	2% (w/v) és 1% (w/v)	A legnagyobb fémvisszanyerés 100% Cu, 100% Li, 77% Mn és 75% Al 2% (w/v–1) cellulózszűrőségénél fordult elő; 64% Co és 54% Ni visszanyerése 1% (w/v–1) sejtsűrűség mellett történt.	Design Expert 7.0.0