

MÁDAINÉ ÜVEGES VALÉRIA – BOKÁNYI LJUDMILLA

Fémek kinyerése elektronikai hulladékokból bioszolubilizációval

Az elektronikai hulladékok újrahasznosítása korunk fontos feladata tekintettel arra, hogy ennek a lakossági hulladéktípusnak a mennyisége nő legnagyobb mértékben évről évre. A technológia folyamatos és rohamos fejlődésével a közönséges fémek mellett ma már ez a hulladéktípus hasznosításra érdemes mennyiségben tartalmazza azokat az értékes kritikus nyersanyagok körébe tartozó fémeket, amelyek utánpótlását az Európai Uniónak meg kell oldani záros időn belül [1]. Az elektronikai hulladékok feldolgozása a mechanikai eljárások (fizikai feltárást célzó aprítás és a fizikai paraméter eltérésén alapuló szétválasztás), és a termikus, ill. kémiai módszerek kombinációjából áll. Ugyanakkor egyre nagyobb az igény a biológiai eljárások alkalmazására mind környezetvédelmi („zöld” kémia), mind gazdaságossági szempontokat szem előtt tartva. Tanulmányunkban a fémkinyerést baktériumos kioldással tárgyaljuk mint „zöld” technológiát, amely alkalmas lehet az értékes fémek visszanyerésére az olyan komplex másodnyersanyagból is, mint az elektronikai hulladékok többsége. Kísérleti eredményeinkkel illusztráljuk ezt.

Az elektronikai hulladékok specifikus tulajdonságai

A Global E-waste Monitor 2017-ben kiadott jelentése szerint a világ elektronikai hulladéktermelése 2016-ban elérte a 44,7 millió tonnát. 2014-es adatokhoz képest ez 8%-os növekedést jelent. Ez azt is jelenti, hogy ez a lakossági hulladéktípus növekszik legnagyobb mértékben. A szakértők becslései szerint 2021-re már 52,2 millió tonnára tehető majd az éves szinten keletkező e-hulladékok mennyisége [2]. A 197/2014. (VIII. 1.) Kormányrendelet az elektromos és elektronikus berendezésekkel kapcsolatos hulladékgazdálkodási tevékenységekről hat kategóriát különböztet meg, néhány tipikus hulladéktípussal szemlélítve ezek a következők:

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

A tipikus elektronikai hulladékok főbb alkatrészcsoportjai közé tartoznak a vákuum elektroncsövek, félvezető alkatrészek, a különböző képernyők és azok háttérvilágítása, a nyomtatott áramköri lapok (NYÁK), illetve az akkumulátorok. Az újrahasznosítás tekintetében az utóbbi évtizedben egyre nagyobb figyelem irányul azokra az alkatrészekre is, amelyek kritikus fémtartalma jelentős. Valamely nyersanyag kritikus fontosságának meghatározásához használt két fő paraméter: annak gazdasági jelentősége és az ellátási kockázata. Eszerint az Európai Bizottság által kiadott legutóbbi, 2017-es listában jelenleg 27 nyersanyag került azonosításra mint kritikus nyersanyag, amelyek közül az ellátási kockázatuk alapján kiemelten fontosak a ritkaföldfémek (RFF), az antimon, a foszfor, a bizmut és a magnézium. Ez utóbbinak gazdasági jelentősége is élen jár, a volfráméval vetekedve. A szkandium, a berillium, az indium, a nióbbium és a platinacsoport fémek, valamint a természetes grafit és a borátok tartoznak a középmezőnybe mind a gazdasági jelentőségük, mind az ellátási kockázatuk szerint. A listán szerepel még a kobalt, a gallium, a tantal, a vanádium, a hélium, a hafnium, a barit, a fluorit, a szilícium, a foszfát és a természetes gumi is [1].

Ezen kritikus elemek feladata az elektronikai alkatrészekben jelentős. A nyomtatott áramköri lapokban (NYÁK) például, amelyek számos elektronikai cikkben alapvető

Dr. Bokányi Ljudmilla a Moszkvai Kohászati Egyetem Ásványelőkészítési Szakán 1979-ben szerzett oklevelet. 1979. szeptember 1. óta a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnika Intézetében dolgozik, 1995-től egyetemi docensként. 1992-ben dr. univ., 1994-ben a műszaki tudomány kandidátusa fokozatot szerzett. 2013-tól a Bioeljárástechnikai és Reakciótechnikai Intézet Tanszék alapító vezetője. Széchenyi Professzori Ösztöndíjas, a Mestertanár Aranyérem kitüntetésben kétszeresen részesült, ami az országban ma is példaértékű. A Geoscience and Engineering, valamint Hulladék online folyóiratok főszerkesztője.

Dr. Mádainé Üveges Valéria a Miskolci Egyetemen 2007-ben okleveles környezetmérnöki oklevelet, majd a Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskolában abszolutóriumot szerzett (tudományos vezetője: Dr. Bokányi Ljudmilla), 2012 decemberétől tanársegédként dolgozik a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetben. Jelenleg a fő kutatási területe az elektronikai hulladékok kémiai és biológiai feldolgozása.

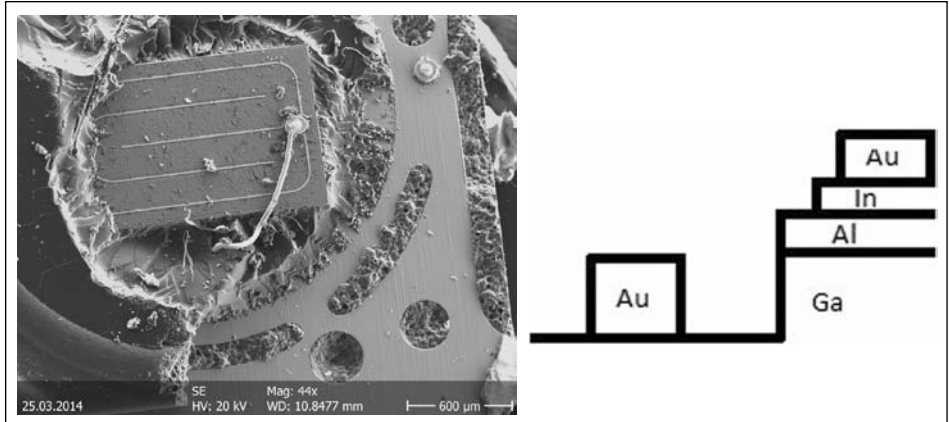
alkatrészek, fontos szerepük van, mint speciális tulajdonságokkal bíró, vezető és kontakt alapanyagok. A fenti elemek mellett különösen a NYÁK-okban igen jelentős az eszközök, ill. alkatrészek nemes- (Au, Ag, Pt) és színesfém-tartalma is (Cu, Pb, Sn, Zn, Al) [3].

Az elektronikai eszközök fejlődésében, különösen az IT szektorban, jól megfigyelhető, hogy a készülékek egyre kisebbek, vékonyabbak, könnyebbek. Ezzel együtt azok alkatrészeinek mérete is folyamatosan csökken, ami kihívást jelent az újrahasonosításuk során. Például, ha megfigyeljük az 1. ábra segítségével egy LED-chip felépítését, akkor láthatjuk, hogy a különböző céllal alkalmazott fémek vékony szálban vagy bevonatként jelennek meg. Az Intézetünk által vizsgált LED-ben például a galliumréteghez történő arany vezetékkelését rétegelt szerkezettel oldották meg. Így a vezeték a galliumtartalmú rétegen helyezkedik el, a köztes perem az alumínium, míg a legfelső réteg az indiumtartalmú réteg [3].

A high-tech ipar egyre nagyobb mennyiségben alkalmazza a speciális tulajdonságaik révén a ritkaföldfémeket, így a közönséges és nemesfémek mellett a lantanoidák és a szintén ide sorolt szkandium és az ittrium is megjelenik.

Azt, hogy a különböző elektronikai hulladékokban várhatóan mennyi lesz a fentnevezett értékes fémek mennyisége, pontosan meghatározni nagyon nehéz. Például a NYÁK-lapok publikált összetételi adatait tekintve, jelentős szórást tapasztalunk, bizonyos fémek esetében egyáltalán nem egyeznek a különböző irodalmi adatok. Ennek egyik oka az, hogy nincs elfogadott metódus a NYÁK-lapok analitikai előkészítésére vonatkozóan, miszerint egyesek kézzel szeparálják az alkotókat, míg mások együtt aprítják az alkatrészeket az elemzési méretre. A fő oka az eltérésnek azonban az is, hogy a NYÁK-nak több típusát is megkülönböztethetjük, pl. az alapján, hogy csak az egyik oldalán van vezetőréteg, vagy mindkettőn, vagy többretegű lapról van-e szó. A nemfémek alkotók alapján is lehet azokat csoportosítani, miszerint vannak cellulóz alapú, fenolformaldehiddel erősített és üvegyapot alapú, epoxigyantával erősített NYÁK-alapok, nem beszélve az egyéb, kisebb mennyiségben alkalmazott kompozit vagy más szubsztrát alapúkról. Az összetétel adatok azonban itt is változnak a típusal, de a gyártási évvel is, ezen túlmenően pedig pl. az analitikai módszer megválasztása is fontos lehet az összetétel-meghatározásnál, hiszen ugyanarra az anyagra XRF-fel nagyobb réztartalmat mértek, mint ICP-vel [4]. A fémtartalom nagyságrendnyi szemléltetése végett az 1. táblázatban néhány e-hulladékos alkatrész főbb fémtartalma található.

Amíg a színesfémek leggyakrabban vastagabb rétegekben (nagyobb méretben) fordulnak elő, addig a nemesfémeket vékonyabb rétegekben találjuk, a kritikus elemek (és részben a nemesfémek) pedig rendszerint ötvözetalkotók (vagy hintetten beépülnek az alapanyagba), de előfordul-



1. ábra. LG LED tört felülete, felülnézeti SEM-felvétel 44 x-es nagyítás mellett (bal oldali kép) és a LED-chip szerkezeti felépítése (jobb oldali kép) [3]

1. táblázat. NYÁK-lap átlagos fémtartalma [5], fóliamentesített LCD-panel egyes fém összetevői (ICP alapján [3]), WLED-por fémtartalma (ICP-elemzés alapján [6])

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

nak felületi réteggént is (pl. indium-ón-oxid réteg az LCD-kijelzőpanelekben). Ebből következően, amíg a színesfémek a fizikai szeparálás útján is jórészt reciklálhatók, addig a nemesfémek és a kritikus elemek már csak kémiai és/vagy biokémiai, valamint termikus úton nyerhetők vissza [3, 7].

A mechanikai (fizikai) szeparálás szempontjából kritikus fontosságú az eltérő összetételű és fizikai jellemzőjű alkotók közötti kontinuitás megszüntetése, tehát a megfelelő mértékű fizikai feltárásuk. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási méretről legalább olyan szemcseméretre kell a hulladékot lépcsőzetesen leaprítani, hogy a következő lépésben a komponensek eltérő fizikai tulajdonsága alapján történő szeparálás megvalósulhasson, és lépcsőzetesen elválaszthatjuk a hasznosítható anyagokat: pl. fajtatiszta vas- és nemvasfémeket, műanyagokat és üveget külön termékekbe. A feldúsult és a legértékesebb vagy kritikus fémeket tartalmazó maradékfrakció kerül csak ezek után kémiai, biológiai vagy termikus kezelésre azzal a céllal, hogy a kinyerés és a további tisztítási fázisok során előállított tiszta fém vagy fémvegyület értékesíthető és felhasználható legyen.

A mechanikai előkészítés kiemelkedő szerepe nem csupán abban rejlik, hogy a hasznos másodlagos nyersanyagokat relatíve olcsón és egyszerűen kinyerhessük. Rendkívüli a fontossága a további kémiai vagy biológiai eljárás-

sok tekintetében is. Ugyanis a kémiai és biológiai folyamatokban az anyagátbocsátás az elsődleges. Az anyagátbocsátás intenzitása függ a kitett és a fázisok által érintkező felület nagyságától, a hajtóerőtől, valamint a tartózkodási időtől. A felület nagysága értelemszerűen a szemcseeloszlás függvénye.

Az anyagátbocsátás alapjelensége ugyanakkor a diffúzió. Amennyiben a kémiai vagy biológiai eljárásban az aprított elektronikai hulladék fizikailag eltávolítható alkotója (műanyag, fémek, üveg stb.) is részt vesz, a diffúzió nagyban hátráltatott lesz, noha a szemcseméret megfelelő is. Ezen alkotók előzetes leválasztása gazdasági szempontból is vonzó: lényegesen kisebb tömegáram mellett, kevesebb vegyszert, energiát és berendezéseket kell alkalmazni, ráadásul a mechanikailag kinyert alkotókat másodlagos nyersanyagként rögtön értékesíteni is lehet.

Ugyanakkor ezek részleges beoldódása a további oldatkezelést megnehezíti. Ezek az egyéb alkotók tehát az anyagátbocsátás szempontjából ballasztoknak tekintendők [8].

Később kitérünk a mechanikai eljárások szükségességére mikrobiológiai vonatkozásban is.

Bioszolubilizálás eljárás technikai alapjai

A fémeket hagyományosan előbb szilárd-folyadék extrakcióval, majd az oldatból való kinyeréssel reciklálják. A gazdaságosság és a cirkuláris gazdaság „zöld”, megújuló ága megteremtésének igénye új módszereket és eljárásokat követel meg. A szilárd-folyadék kémiai extrakció helyett a bioszolubilizációt, biológizást részesítik ma előnyben. Az oldatból való kinyerést pedig bioszorpcióval vagy bioprecipitálással igyekeznek megoldani [9, 10]. A bioszolubilizáció a fémek heterogén szilárd fázisból történő kioldását jelenti mikroorganizmusok segítségével. A mikroorganizmusok alkalmazása számos előnnyel jár: energiaigényük csekély, hatékonyan működnek, emberi élő és holtmunkát váltanak ki, továbbá kevés környezetvédelmi problémát okoznak [11].

A bioszolubilizálási, biológizási eljárásnak négy fő fázisa van:

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

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

A legrégibbi adatok az *Acidithiobacillus* alkalmazásáról szólnak, többnyire szulfidos ásványokon, 1,0-5 pH-érték között, mezofil hőmérsékleti tartományban végeztek kioldási kísérleteket és későbbi ipari megvalósításokat [12]. Az *Acidithiobacillus* nemzetséghez tartozó fajok acidofil, Gram-negatív, pálcika alakú aerob baktériumok, amelyek az autotróf szaporodásukhoz szükséges szén a levegőben lévő CO₂-ből, míg az energiát az elemi kén és a kénvegyületek, ill. vas és vasvegyületek oxidációja során nyerik. Mind a természetes, mind a mesterséges savas kör-

nyezetet elviselik, így savas tavakból, folyóvizekből, kénforrásokból, savas bányavízből is izolálták szerte a világban. Miközben minden *Acidithiobacillus* képes a kén oxidációjára, egyesek képesek a Fe²⁺ disszimilációs oxidációjának katalizálására is. Vannak köztük közepesen termofil, mezofil hőmérsékleti tartományú és hidegtűrők is.

Alkalmazás szempontjából a mezofileknek van nagyobb jelentősége. Ilyen, az *Acidithiobacillus ferrooxidans*, amely a Fe²⁺-t oxidálja Fe³⁺-dá, emellett a kénvegyületekből (S⁰, S₂O₃²⁻, H₂S vagy poliszulfidok) kénsavat termel. Az optimális pH-tartománya 1,5-2,0. Hasonló jellemzői vannak az *Acidithiobacillus ferridurans*nak, amely Fe²⁺-t, S⁰-t, S₄O₆²⁻-t, illetve hidrogént képes felhasználni elektrondonorként [13]. Az *Acidithiobacillus thiooxidans* kénoxidáló speciesz akár 4,3 pH-értékig is képes szaporodni. Metabolizmusukban rejülő lehetőségek miatt ezeknek a baktériumoknak kiemelt szerep juthat az elektronikai hulladékok feldolgozásában és az energiahordozók – beleértve a biogázt is – kéntelenítésében. Ugyanakkor, hasznosságuk mellett olyan környezeti károkért is felelősek, mint a savas bánya- és meddőhányó víztermelődése, cement- és betonkorrozó [14].

A vasoxidáló baktériumok segítségével végbemenő oldási mechanizmus tekintetében két típust különböztetünk meg, azzal a megjegyzéssel, hogy sok esetben ezek szimultán fordulnak elő. Az első, a kontakt mechanizmus lényege, hogy a baktérium megtelepszik a szilárd részecske felületén – elsősorban a sarkokon, éleken és repedésekben – a sejten kívüli polimer rétegnek segítségével (extracelluláris polimer anyagok – EPS), amely réteg a sejttel és szilárd felület között helyezkedik el. Az EPS tartalmaz Fe³⁺-glukuron sav komplexeket, amelynek Fe³⁺-ja redukálódik Fe²⁺-ig a nyersanyag szolgáltatja elektronnal. Ez utóbbi a sejtfalig diffundál és újból oxidál, ezáltal enzimkatalitikus redoxreakció szerint. Ezzel beindul a reakciósorozat, amelynek eredménye a vízben oldható fémszulfátok és a vas (III)-szulfát, valamint a kénsav oldószerek keletkezése. A második, nemkontakt mechanizmust tovább kategorizálhatjuk tiosulfát és poliszulfid mechanizmusra, alapja a Fe³⁺ - Fe²⁺ ciklus [15]. A Fe³⁺, mint erős oxidálószer jelenlétében a szilárd szubsztrát oxidációja következik be, segítségével minden olyan fém oldatba vihető, amelynek szulfátja vízben oldható és a vas(II) - vas(III) rendszerrel negatívabb redoxpotenciálú. A kénvegyületek biológiai oxidációja során keletkező kénsav pedig megfelelő környezetet biztosít az olyan savkedvelő mikroorganizmusok számára, mint az *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

A bioszolubilizálást hagyományosan in situ és halmos eljárás technikai rendszerekben hajtják végre, azonban az elektronikai hulladék esetén az optimális körülmények a reaktoros rendszerekben biztosíthatók leginkább, folyamatszabályozás segítségével. Ezt a rendszert a finom diszperz anyagokra alkalmazzák. Bioszolubilizálás céljából legelőször alkalmazott reaktortípus a CSTR, folyamatos üzemű tökéletes keveredésű keverőtartály reaktor. Ezeket a reaktorokat inkább arany kinyerésénél: a flotációs koncentrátumban, szulfidos formában lévő arany biooxidációs előkezelésére alkalmazzák. Az évente 20.000 tonna rezet előállító BioCop eljárással dolgozó chilei üzem volt az első ipari méretű, CSTR-t alkalmazó üzem, amelyet végül gazdasági okokra hivatkozva állítottak le. Ezt követően több

reaktortípust is fejlesztettek, a jó hatásfokkal működő reaktorok szinte kizárólagosan ellenáramúak [16].

Elektronikai hulladék bioszolubilizációja

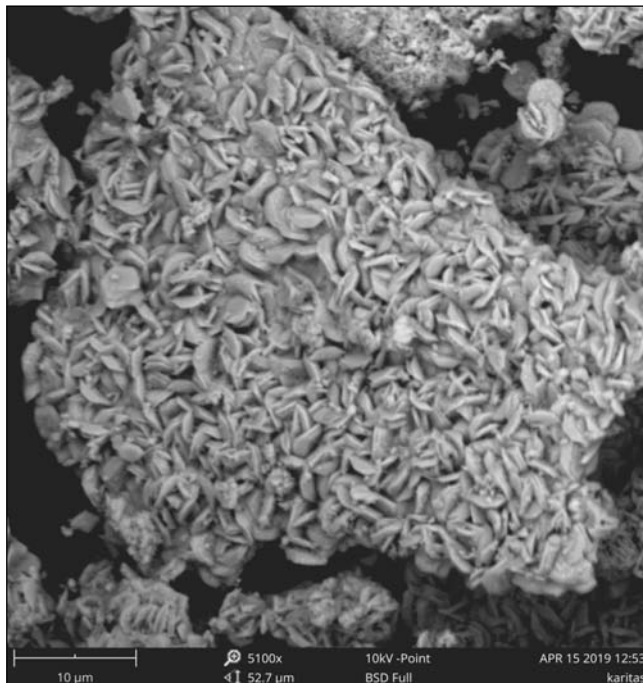
Az elektronikai hulladékokból történő fémkinyerés jelenlegi kutatási fázisában autotróf (kén- és vasoxidáló) és heterotróf (cianidtermelő) mikroorganizmusokat alkalmaznak.

Az autotrófok alapvetően nem képesek a WEE (waste electric equipment, elektronikai hulladékok) mátrixán szaporodni, a kioldás ez esetben akkor indul meg, ha van a rendszerben valamilyen kénforrás, amely az energiát szolgáltatja. Ezután már a keletkező vas(III) ionok és savtartalom megkezdi a WEE-mátrixból a kioldást, a folyamat elindul. A leggyakrabban alkalmazott *Acidithiobacillus ferrooxidans* esetén, például, gyakran az úgynevezett 9K (Silverman and Lundgren) tápoldatot alkalmazzák, amelynek receptje szerint a fő összetevője 44,22 g/L mennyiségben a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [12].

Az elektronikai hulladékok bioszolubilizálásának kutatása jelenleg erősen a réznek az acidofil baktériumok általi kioldására korlátozódik, illetve kisebb mennyiségben az arany- és a platinacsoport fémeinek kinyerése van a középpontban, elsősorban a NYÁK-lapokból. A réz kioldási eredményei 50-100% között mozognak, a tipikus oldási idő 7 nap, 1-3% (m/V) szilárdanyag-koncentrációval. Az irodalom szerint a kén és a vas adagolásával a tápközeghez a kioldási eredmények javulnak. Általános, hogy a térfogati koncentráció növelésével csökken az elért fémkhozatal, ezt a fémhulladék esetleges lúgos természete is okozhatja, mivel magasabb pH-n egyes baktériumok szaporodása korlátozott. Másrészt, a NYÁK-lap nemfémes alkotói, az epoxibevonat és a szerves alkotók toxikusak lehetnek a baktériumok számára. Ebből is látszik, hogy jelenleg a bioeljárásoknál a legnagyobb kihívást a lassú kinetika és az alacsony térfogati koncentráció jelenti [17].

Többek említést tesznek arról, hogy az *Acidithiobacillus ferrooxidans* jelenlétében a 9K tápoldatban szinte törvényszerűen másodlagos csapadék keletkezik. Jin-yan et al. 2009-es tanulmányukban már beszámoltak arról, hogy kísérleti úton kimutatták, hogy a csapadék keletkezésének mértéke 1,6-1,7 pH értéken tartás esetén a legminimálisabb, de ez esetben is 3,73 g/L mennyiségre lehet számítani. A csapadékot Fe^{3+} hidroxiszulfátok ($\text{MFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) alkotják, ahol M-mel jelölve lehet K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ és akár H_3O^+ [18].

Saját méréseink alapján is igazoltuk ezt a jelenséget, és röntgendiffrakciós vizsgálattal megállapítottuk a csapadék összetételét egy korábbi kutatás során [19]. Példának mutatunk egy LCD-panelen végzett bioszolubilizálási kísérletben keletkezett csapadékmintáról készült SEM-felvételt a 2. ábrán. A Phenom ProX SEM-készülékkel adott pontban mérhető volt a jellemző tömegkoncentráció, amely szerint a csapadékban közel 60% a vas, emellett az oxigén, a kén és a kálium is kimutatható volt rendre 19%, 2,48% és 1,65%-os tömegkoncentrációs értékkel. A bemutatott csapadék keletkezése a bioszolubilizálás során jelentős problémát okoz. Egyrészt, annak leválasztását meg kell oldani, ami különösen problémás lehet, amennyiben finom szemcsméretű hulladék kezelése a cél. Másrészt, a jarozit csa-



■ 2. ábra. Phenom ProX SEM-mel készült fotó a bioszolubilizálás során keletkező csapadékról [11]

padék a Fe^{3+} koncentráció csökkenését eredményezi az oldatban, és a hulladékszemcsék felületén vékony réteget képez, amely diffúziógátló hatást is kifejthet. Korábbi, ICP analitikai vizsgálattal kimutattuk, hogy a csapadék is tartalmazza a célkomponenseket, ami további kezelését mindenképpen szükségessé teszi és megoldandó feladat [11, 20].

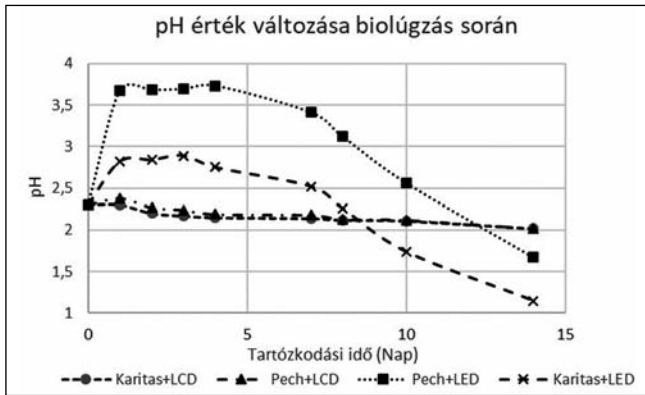
Wang és szerzőtársai 2018-as cikkükben [21] beszámolnak arról a kutatásukról, amelynek célja az oldás közbeni vasvesztés minimalizálása volt. A kísérleteket a NYÁK-lap porított mintáján, szennyvíziszapból izolált, *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus* és *Acidiphilium* törzseket tartalmazó baktérium-konzorciummal végezték. Azáltal, hogy vasoxidáló és kén oxidáló baktériumokat együttesen alkalmazták, megfelelő körülmények között elérhető volt, hogy nem, vagy csak nagyon kicsi mértékben keletkezzen az oldás során a jarozit. Ehhez a tápoldatban 5 g/L elemi kén és csupán 8 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -t alkalmaztak.

Bioszolubilizálási kísérletek a Miskolci Egyetemen

A kísérleteket a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet – főleg pályázati forrásokból – jól felszerelt Bioeljárástechnikai Laboratóriumában végeztük, minden esetben mechanikai előkészítésen átesett, illetve adott esetben elődúsított elektronikai hulladék-mintákon.

Az LCD (folyadékkristályos kijelző) bioszolubilizálási kísérlete során a cél a mechanikai előkészítésen átesett hulladék LCD-panelről, az üvegszubsztrát felületén lévő indium-ón-oxid rétegből az indium biokioldhatóságának vizsgálata volt.

Az LED (fénykibocsátó dióda) esetén pedig szelektív aprítással előállított mágneses pehely és finom por frakciót külön vizsgáltuk, ez esetben a közönséges fémek mellett a gallium mint kritikus fém biokioldását helyeztük a figyel-



■ 3. ábra. A pH-érték változása LCD és LED biológzása során

münk középpontjába. A körülmények mindkét hulladéktípus esetén azonosak voltak a tekintetben, hogy a kísérleteket 250 mL térfogatú Erlenmeyer-lombikokban, Wise Cube típusú rázógépből, állandó keverés és szabályozott 28 °C hőmérséklet mellett végeztük. Oldószerként 9K tápoldatban kultivált, bekeverésekor exponenciális növekedési fázis végén lévő, jellemzően 10^7 sejt/mL értékű baktériumos oldat szolgált. Steril tápoldattal – az összehasonlítás érdekében – is végeztük az oldási kísérleteket.

A 3. ábra segítségével bemutatjuk az elektronikai hulladékok bioszolubilizálása során kapott, tipikusnak mondható pH-változást kétféle, Mária Kušnierová kutatótól (Szlovák Tudományos Akadémia) hajdanán kapott, *Acidithiobacillus* baktériumi törzsszel: *A. ferrooxidans* (Pech) és *A. ferridurans* (Karitas) végzett kísérletek alapján. Látható, hogy a kétféle baktériumi törzsszel a pH-változás görbe – lefutását tekintve – egyazon hulladék esetén nagyon hasonlóan viselkedik, azonban az is jól látható, hogy a rendszer pH-változása az LCD- és a LED-hulladék esetén eltérő [11, 22].

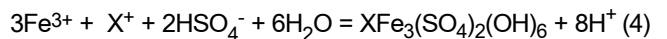
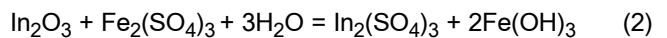
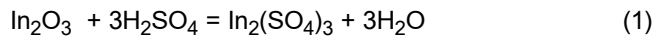
A jelenség a vonatkozó szakirodalomból is jól ismert. Wang 2009-es tanulmánya [23] szerint a pH értéke és a redoxpotenciál tipikusan változik a tartózkodási idővel. A pH értéke az első szakaszban nő, a redoxpotenciálé csökken. A második szakaszban pedig fordítva, a pH értéke csökken és a redoxpotenciálé nő. A pH és redoxpotenciál alakulása a kezdeti szakaszban az elektronikai hulladék lúgosságának köszönhető, megtapasztaltuk, hogy a NYÁK lúgos természetű, ezért növeli a biooldat pH-értékét, illetve a Fe^{2+} Fe^{3+} -má való oxidációjának következménye. Az oxidációs reakció szerint a Fe^{2+} Fe^{3+} -má alakul át, majd a képződő Fe^{3+} oxidálószerként hat és oxidálja a Cu^0 , Pb^0 és Zn^0 fémeket a Cu^{2+} , Pb^{2+} és Zn^{2+} fém-szulfátokká, miközben a Fe^{3+} ismét Fe^{2+} -vé redukálódik. A mikroorganizmus-populáció eközben nő. Tehát a pH és a redoxpotenciál görbéje két szakaszra bontható. Először a fémek, mint pl. réz oldása indul meg a hulladékmintából a Fe^{3+} által, majd ennek következtében a Fe^{2+} redukálódik Fe^{3+} -vé, melynek hatására a Fe^{2+} koncentráció megnő a kilúgzó oldatban. A mikroorganizmus ezt a Fe^{2+} -t energiaforrásként használja fel, amely a populáció gyors növekedéséhez vezet, ill. a Fe^{3+} újratermelődéséhez a Fe^{2+} oxidációja révén. Ez a ciklikusság megy végbe, miközben a réz folyamatosan az oldatba kerül. A második szakaszban (2–9. nap) a Fe^{3+} hidrolízis reakciója következik be, mely proton

termelésével jár, és a pH csökkenését, valamint a redoxpotenciál növekedését eredményezi. Tehát, hogy ezt elkerüljük, az oldat pH-jának szabályozása, azaz az erősen savas környezet biztosítása szükséges és fontos ahhoz, hogy a fémeket ki tudjuk oldani az elektronikai hulladékokból [23].

A pH csökkenésének megindulásával egyidejűleg kezdenek a különböző fémek kioldódni a hulladékból. A 3. ábrából látható, hogy a négy esetből kétfőben nagyon markáns a pH változása: a LED-ből Pech, valamint Karitas törzs jelenlétében a 4. nap után kezdenek a fémek intenzíven oldatba diffundálni. Ezzel szemben az LCD esetén a pH-változás csekély.

Az LCD-nél a végoldatban az eddigi legjobb eredményünk az indium vonatkozásában mindössze 75,53%-os kihozatal adódott, míg a LED-nél a gallium teljes tartalma szerencsésen oldatba került a kiindulási szilárd fázis és a végoldat ICP-analízisének tanúsága szerint.

Az eddigi vizsgálati eredményeink arra mutatnak, hogy az ITO-rétegben lévő indium bioszolubilizációja nem az enzimmatalitikus redoxreakció, hanem a kémiai oldódás a baktériumok által generált kénsav és $Fe(III)$ -szulfát biogén oldószerrel. Ez a reakció egy kedvezőtlen melléktermék képződésével jár, nevezetesen a jározitos csapadék megjelenésével, amely befoglalja a kioldott indium egy részét, amennyiben *A. ferrooxidans* vagy *A. ferridurans* az alkalmazott kultúra, az alábbi 1–4. egyenletek szerint:



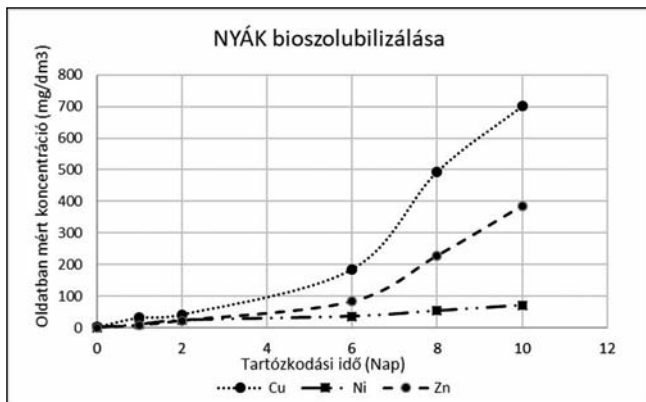
ahol X – K, Na, NH_4^+ , Ag^+ és akár H_3O^+ .

A LED-nél a kontakt és a nemkontakt mechanizmus együttesen érvényesül, ezzel magyarázható pl. a gallium 100%-os kihozatala az oldatban.

Következtetésként elmondható, hogy olybá tűnik, hogy a szimultán kontakt és nemkontakt mechanizmusok együttesen jobb eredményhez vezetnek, mint csupán a nemkontakt mechanizmus egymagában.

A 4. ábra segítségével a NYÁK *Acidithiobacillus ferridurans* történt bioszolubilizálása során kapott eredményeket mutatjuk be. Az aprított NYÁK-lap mintából, légáramkészlékkel szeparált, a 4-8 mm-es gravitációs szeparálás nehéz termékén végeztük a kísérleteket, ezúttal 10 napos tartózkodási idő mellett. Az időközönként vett oldatmintákból ICP-spektrometriával mért fémkoncentrációk közül a réz, a nikkelt és a cink bioldási eredményei alapján jól látható, hogy a biooldás a kontaktálás 6. napját követően indul meg. Az elért eredmények tekintetében a réz esetén 74,5%-os, míg a cink esetén 100%-os kihozatal adódott. Azonban a nikkelt csupán 9,6%-át sikerült oldatba vinniük a baktériumoknak. Az utóbbi pontos okát még nem tudjuk.

Az elektronikai hulladékok biológzással történő kezelésének sok esetben az szab határt, hogy egyes jelenlévő



■ 4. ábra. A fémkoncentrációk változása a NYÁK bioszolubilizálása során [24]

fémek általában véve inhibitorok a *ferrooxidans* baktériumok metabolizmusára, ezáltal negatívan befolyásolják a fémek kinyerését. Éppen ezért kulcskérdés az, hogy sikerül-e minimalizálni ezt a baktériumi populáció növekedését gátló hatást. Erre alkalmas módszer a baktériumok adaptálása az elektronikai hulladékhoz, amely folyamat nyomon követését a jövőben online Hamilton sejtmonitoring berendezés segítségével végezzük. Inhibitorok lehetnek a ballasztoknak minősülő alkotók is. Amennyiben ezeket eltávolítjuk mechanikai eljárások alkalmazásával, többszörös előnyhöz jutunk: intenzívebb lesz a baktériumok metabolizmusa, tehát meggyorsul a bioszolubilizálás kinetikája, nagyobb fémkoncentrációk várhatók rövidebb idő alatt.

Ahogy erről korábban is volt szó, az anyagátbocsátás alapjelensége a diffúzió. Amennyiben a biológiai eljárásban az aprított elektronikai hulladék összes alkotója (műanyag, fémek, üveg stb.) részt vesz – noha a fajlagos felülete megfelelő is – a diffúzió jellege nagyban hátráltatott lesz amiatt, hogy a baktérium, az oldat és a szilárd fázis közötti diffúzió a konvektívól eltérhet akár a molekuláris fajtájáig, ami ropantul nem effektív.

Az egyéb, mechanikailag kinyerhető alkotók (vas, nemvasfémek, műanyag, üveg stb.), amennyiben nem kerülnek ki a bioszolubilizációs anyagáramból, így részlegesen vagy teljesen be is oldódnak az anyaoldatba, ami a további oldatkezelést is lényegesen megnehezíti.

Összefoglalás

A baktériumok, különösen az *Acidithiobacillus ferrooxidans* alkalmazását elektronikai hulladékokból történő fém kinyerésére számos kutatócsoport vizsgálja. Egyelőre a legtöbb erőfeszítés a NYÁK-lapok réztartalmának kioldására irányul, azonban növekvő figyelem övezi az értékes, ám ppm mennyiségű alkotók, olyanok, mint a RFF-ek, indium és gallium biológiai reciklálásának lehetőségének vizsgálatát is.

Az elektronikai hulladékok komplex összetétele megköveteli a komplex megközelítést a reciklálásuk során: kizárólagosan a mechanikai és a biológiai/kémiai/termikus eljárások kombinálásával érhető el az összes komponens visszanyerése. A mechanikai előkészítés fontossága a gazdaságossági előnyök mellett abban is megnyilvánul, hogy vitathatatlanul pozitív hatású mind az anyagátbocsátás, mind a mikrobiológiai tényezőkre.

A hulladék LCD-vel és LED-del, *Acidithiobacillus ferrooxidans* és *Acidithiobacillus ferridurans* törzsekkel végzett kísérleteink eredményei feltárták, hogy az LCD-ben lévő indium-oxid bioszolubilizációja a nemkontakt mechanizmus szerint megy végbe, tehát a biogén oldószer szerepe a domináló. Megállapítottuk azt is, hogy az indium egy része a biológuskor másodlagosan keletkező jarral koprecipitál. Ugyanakkor a LED-ben lévő gallium a kontakt (enzimkatalitikus) és a nemkontakt mechanizmusok együttes eredményeként teljes mértékben bioszolubilizál.

A NYÁK-ból is alapvetően kioldható a fémtartalma, azonban nem azonos sikerrel mindegyik fémre nézve. Több elképzelésünk van ebben a vonatkozásban a további kutatásokat illetően.

A jövőben erőfeszítéseket teszünk a másodlagos csapadék képződésének elkerülésére, mikrobiológiai vizsgálatokat – hazai és nemzetközi együttműködésben – genetikai szinten is végezni szeretnénk. Alkalmazni kívánjuk *Acidithiobacillus thiooxidans* baktériumot is, amihez a vas-szulfát helyett elemi kén szolgáltatná a tápanyagot.

Köszönetnyilvánítás

A tanulmány/kutatómunka a „Fenntartható Nyersanyag-gazdálkodási Tematikus Hálózat – RING 2017” című, EFOP-3.6.2-16-2017-00010 jelű, valamint az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatallódó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” című projekt részeként a Széchenyi 2020 program keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Európai Bizottság közleménye <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/HU/COM-2017-490-F1-HU-MAIN-PART-1.PDF>
- [2] Baldé, C. P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P.: The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna
- [3] Csőke, B. et al.: Elektronikai hulladékok előkészítése a stratégiai elemek visszanyerése érdekében, CriticEl Monográfia sorozat 7., szerk.: Csőke, B., Bokányi, L., Fajtli, J., Nagy, S., Miskolc, Milagrossa Kft. (2014)
- [4] Jandrik, A., Tran, C. D., Beigl, P., Micuda, Z., Salhofer, S.: Exploration of the material distribution of complex components in waste electrical and electronic equipment; Global Nest Journal, Vol, 20, No 4, (2018) pp 725–736.
- [5] Wang, X. Gaustad, G.: Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards Waste Management 32 (2012) 1903–1913
- [6] Pourhossein, F., Mousavi, S. M.: A novel step-wise indirect bio-leaching using biogenic ferric agent for enhancement recover of valuable metals from waste light emitting diode (WLED), Journal of Hazardous Materials 378 (2019) 120648
- [7] Csőke, B., Fajtli, J., Nagy, S., Magyar, T., Üveges, V.: Kritikus elemek másodnyersanyag forrásokban, elektronikai hulladékban, BKL Bányászat, 146 (2013) pp.47–56.
- [8] Bokányi, L.: Innovative mineral processing techniques in waste recycling. In: Üner, Ipekoglu; Vedat, Arslan; Sezai, Sen (szerk.) Proceedings of the 14 th International Mineral Processing Symposium. Izmir, Törökország: Turkish Mining Development Foundation, (2014) pp. inv55-inv62. ISBN: 9789754414363

- [9] Bokányi, L., Takács, J., Varga, T., Mádai-Üveges, V., Nagy, S., Paulovics, J.: Kutató-fejlesztő munka a bioeljárás-technika és a reakciótechnika terén. Publications of the University Of Miskolc Series A-Mining 79. köt. (2010), pp. 303–313., p. 11.
- [10] Bokányi, L., Varga, T., Mádai-Üveges, V., Paulovics, J.: Bio-processing research in Institute of Raw Materials Preparation and Environmental Processing, University of Miskolc. In: 2nd International Conference on Biotechnology and Metals. (2011), pp. 5–8., 4 p. ISBN 978-80-553-0723-7
- [11] Bokányi, L., Varga, T., Mádainé Üveges, V.: A biológus lehetőségei és korlátai az elektronikai hulladékok feldolgozása terén, III. RING – Fenntartható Nyersanyaggazdálkodás Konferenciakötet, szerk: Czupy et al, Sopron, e-book, (2019) p.158-165 ISBN: 978-963-334-353-1
- [12] Karavaiko, G. I., Rossi, G., Agate, A. D., Groudev, S. N., Avakyan, Z. A.: Biogeotechnology of Metals, 1988
- [13] Hedrich, S., Johnson, D. B.: Acidithiobacillus ferridurans sp. nov., an acidophilic iron-, sulfur- and hydrogen-metabolizing chemolithotrophic gammaproteobacterium, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology (2013), 63, 4018–4025.
- [14] Nunez, H., et al: Detection, identification and typing of Acidithiobacillus species and strains: a review, Research in Microbiology 167 (2016) 555–567.
- [15] Srichandan, H., Kumar Mohapatra, R., Parhi, P. K., Mishra, S.: Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes, A critical review; Hydrometallurgy 189 (2019) 105122
- [16] Natarajan, K. A.: Biotechnology of Metals; Principles, Recovery Methods and Environmental Concerns, Chapter 6, Elsevier (2018) ISBN: 978-0-12-804022-5
- [17] Isldar, A., van Hullebusch, E. D., Lenz, M., Laing, G. D., Marra, A., Cesaro, A., Panda, S., Akcil, A., Kucuker, M. A., Kuchta, K.: Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review, Journal of Hazardous Materials 362 (2019) 467–481.
- [18] Jin-Yan, L., Xiu-xiang, T., Pei, C.: Study of formation of jarosite mediated by thiobacillus ferrooxidans in 9K medium, Procedia Earth and Planetary Science 1 (2009) 706–712.
- [19] Bokányi L., Varga, T.: Desulphurisation of waste car tyres by bioleaching followed by flotation; Proceedings of XXIX. International Mineral Processing Congress, IMPC 2018, 3063-3071). "Ore and Metals" Publishing house, 2018.
- [20] Bokányi L., Sedlaková-Kadukova J., Mádai-Üveges, V.: Preliminary experiments on the bioleaching of indium on waste LCD panels, Proceedings of 5th. Biotechnology & Metals International Scientific Conference, (2018) pp:12-15 ISBN 978-80-89883-07-3
- [21] Wang, S., Chen, L., Zhou, X., Yan, W., Ding, R., Chen, B., Wang, C.T., Zhaou, F.: Enhanced bioleaching efficiency of copper from printed circuit boards without iron loss, Hydrometallurgy 180, (2018) 65–71.
- [22] Simon, K.: Bioleaching Processes for Waste Recycling with Acidithiobacillus ferrooxidans, TDK-munka, Miskolci Egyetem, konzulensek: Dr. Bokányi Ljudmilla, dr. Mádainé Üveges Valéria, (2019).
- [23] Wang, J., Bai, Xu, J., és Liang, B.: Bioleaching of metals from printed wire boards by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans and their mixture, Journal of Hazardous Materials, 172, (2009) 1100–1105.
- [24] Drotár, M. (2013) Nyomatott áramköri lapok (NYÁK) bioszolubilizálásának kísérleti vizsgálata, Szakdolgozat, Miskolci Egyetem. Konzulensek: Dr. Bokányi Ljudmilla és Varga Terézia

PÁZMÁN JUDIT – FEHÉR JÁNOSNÉ – GONDA VIKTOR – SÁNTA EDIT ORSOLYA – VERŐ BALÁZS

Az Al5182 ötvözet teljesítőképességének meghatározása

Az ipari felhasználások egyre inkább olyan extrém kritériumokat fogalmaznak meg az alumíniumötvözetekkel szemben, mint a nagy szilárdság és nagy szívósság együttese, továbbá, ha a felhasználás megköveteli, emellé még jó korrózióállóságnak is társulnia kell. Ezeket a komplex igényeket a hagyományos technológiákkal elérni nem egyszerű feladat. A kutatómunkánk során az autóipar számára fontos Al5182 ötvözetet vizsgáltuk meg abból a szempontból, hogy a vevői igényeknek való megfelelés milyen technológiai műveletsorral valósítható meg. Vizsgáltuk a homogenizálás hatását, a jelenlegi alkalmazott ipari technológiákat: a meleg- és hideghengerlés kombinációját, illetve a korszerű intenzív képlékeny alakítások közül a könyöksajtólást (ECAP – equal channel angular pressing) és a többtengelyű kovácsolást (MF – multiple forging), elemezve, hogy milyen kedvező, illetve nemkívánatos tulajdonságokkal ruházzák fel az ötvözetet.

Bevezetés

A fogyasztói társadalom tagjainak jogos igénye, hogy a termékekkel és szolgáltatásokkal szemben támasztott elvárásait a piac magas színvonalon és ár/értékarányosan ki tudja elégíteni, vagy más szóval teljesíteni tudja. A társadalom tagjai az igényeket, elvárásokat csak saját ismereteik szintjén tudják megfogalmazni. Példaként említhetjük, hogy egy személygépkocsival szemben követelményként

csak azt tudják megfogalmazni, hogy azzal biztonságosan el tudjon jutni A-ból B-be és vissza, de arra már nincs rálátásuk, hogy a személygépkocsi B oszlopát milyen kémiai összetételű és milyen hőkezeltségi állapotú acélból célszerű elkészíteni. Nem véletlen tehát, hogy a teljesítmény vagy teljesítőképesség – idegen szóval performance – jelenti azt a fogalmat, amely a vevő/eladó kapcsolatát meghatározza.

A teljesítőképesség értelemszerűen a kérdéses termék – legyen az anyag vagy szerkezet – tulajdonságaiban tes-