

LI-ION AKKUMULÁTOR BIOSZOLUBILIZÁLÁSÁNAK VIZSGÁLATA A. FERROOXIDANS ÉS A. FERRIDURANS BAKTÉRIUMMAL

Absztrakt

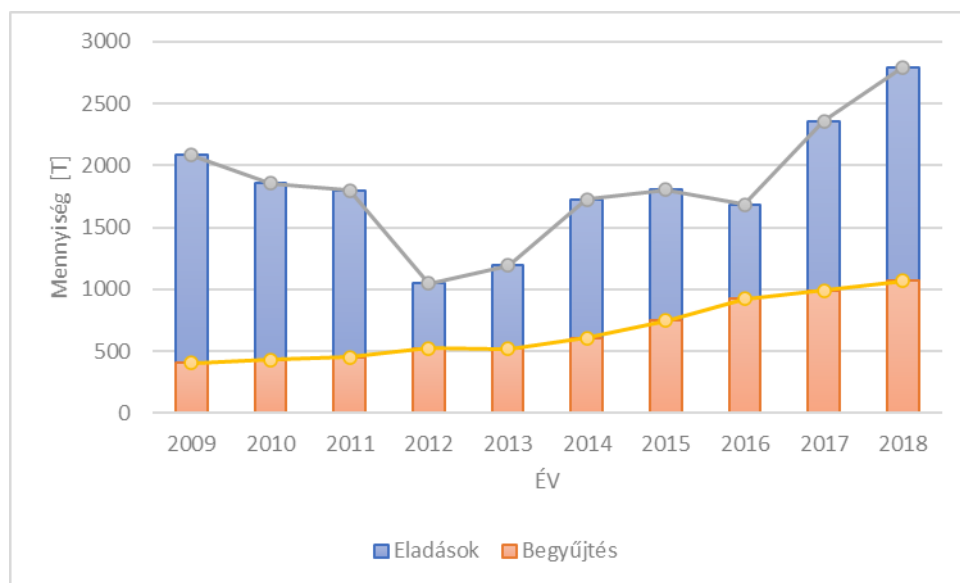
A jelen korunkra jellemző gyorsütemű technológiai fejlődés az akkumulátor ipart is érinti. Az újratölthető Li-ion akkumulátorok piaca világszerte növekszik, ennek megfelelően a hasznosítandó begyűjtött elhasznált akkumulátorok mennyisége is jelentős és folyamatosan növekszik. Kutatásunk célja a Li-ion akkumulátor-hulladék komplex hasznosíthatóságának vizsgálata, mely kutatás jelenlegi fázisában a mobiltelefonból származó, mechanikai úton előkészített, csaknem kizárólag a katód és anód anyagát tartalmazó 0,5mm alatti szemcsefrakció bioszolubilizálásának kísérleti vizsgálatát végeztük el. A vizsgált frakció Li tartalma az 5%-ot, míg a Co tartalma a 25%-ot közelíti, emellett az Al, Cu, Mn, Mo, Ge, Sn és Ti tartalma is visszanyerendő. Ezen fémek kioldási vizsgálatait kétfajta autotróf acidofil mikroorganizmussal: *Acidithiobacillus ferrooxidans*-szal és *Acidithiobacillus ferridurans*-szal végeztük. A két baktérium azonos nemzetséghez tartozik, kemoautotróf, mezofil, savkedvelő mikroorganizmusok, amelyek kultiválását Silverman-Lundgren-féle 9 komponensű tápoldatban végeztük, majd a kísérleteket 2,5 pH érték mellett, szobahőmérsékleten, állandó keveréssel, különböző szilárd/oldószer aránnyal hajtottuk végre. A folyadékfázis ICP analitikai elemzése alapján megállapítható volt, hogy a baktériumok előzetes adaptálása nélkül a Li-ion akkumulátorból 5g szilárd/1000 mL oldószer arány felett már hátráltatott a fémek kioldása, ezzel egy időben, az ugyanezen sz/o arány mellett végzett steril oldószer ugyanakkor bizonyos fémek esetében egyértelműen kisebb hatékonyságú.

1. BEVEZETÉS

A lítium-ion akkumulátorok használata széleskörben elterjedt napjainkban a mindennapi, főleg hordozható elektronikai eszközeinkben az előnyös tulajdonságaik miatt. A közeljövőben további növekedésük várható az elektromos és hibrid autók nagyobb volumenű elterjedésének köszönhetően. Ezen okból kifolyólag 2016 és 2018 között a lítium piaci ára 3-, míg a kobalté 4-szeresére nőtt, ezzel érdekeltté téve a hulladék szektort az újrahasznosítási kapacitások növelésére. Míg az elhasznált autó akkumulátorok begyűjtése viszonylag jól szerveződik, a kisebb méretű eszközökből származó elemek begyűjtése terén jelenleg még komoly elmaradások vannak.

Az 1. ábrán szereplő Eurostat Magyarországra vonatkozó akkumulátor eladási és begyűjtési adatai alapján látjuk, hogy mind az értékesített, mind a begyűjtött mennyiség alapvetően növekvő tendenciát mutat, ám a begyűjtött mennyiség 2018-ban még csak a 46%-ot érte el.

A lítium-ion akkumulátorokban tipikusan az anód grafitból, míg a katód lítium-fém oxidból áll. Az első generációs akkumulátorok, amelyeket a hordozható elektronikai eszközökben alkalmaznak, lítium-kobalt oxidot tartalmaznak (LCO).



1. ábra

Magyarországon értékesített és begyűjtött akkumulátor mennyisége az Eurostat adatai alapján

A mobiltelefonokból származó elhasznált lítium-akkumulátorokból többen is vizsgálták a lítium és a kobalt kioldását ásványi savakkal. Manis és társai 2013-as tanulmányukban beszámoltak arról, hogy 2M-os H_2SO_4 -at használtak H_2O_2 jelenlétében sikerrel, ezáltal 99,1%-os lítium és 70%-os kobalt kihozatalt értek el $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 5 %-os hidrogén peroxid jelenlétében 1 óra alatt (Manis, K. J., et al. 2013). A hagyományosnak mondható piro -és hidrometallurgiai módszerek mellett a „green process” vagyis a „zöld”, környezetbarát megoldások irányába is széleskörű kutatómunka indult. Bár az ásványi savak általában hatékonyabbnak bizonyulnak a szerves savakkal szemben (Aaltonen, M. et al., 2017), a fémkihozatal ez utóbbi esetén növelhető, például, biomassza hozzáadásával, ugyanis egyes növényi összetevők (használt tea levelek, amerikai karmazsinbogyó) redukálószerként fokozzák az oldási hatékonyságot citromsav alkalmazásakor, így 96-99%-os kobalt és lítium kihozatal is elérhető (Chen, X. et al., 2015). Az utóbbi évtizedben megnövekedett emellett az olyan kutatómunkák száma is, amely a különböző elektromos és elektronikai hulladékok bioszolubilizálásának vizsgálatát tűzte ki célul. Laptopokból származó akkumulátor kézzel szeparált katód anyagán kevert *A. ferrooxidans* és *A. thiooxidans* baktériummal végzett kísérletek eredményeképpen 80%-os lítium és 67%-os kobalt kihozatalt értek el. A baktériumokat előzetesen 4 hétig adaptálták a katód porhoz, a kísérlet 35 napig tartott, de az oldatok fémtartalma 20 nap után már nem változott számottevően (Marcincáková, R., et al., 2016). A bioszolubilizálás legnagyobb hátránya jelenleg éppen ez a hosszú tartózkodási idő, mely csökkentésének lehetőségét mutatja be az a tanulmány, mely szerint adaptált, mérsékelt termofil mikroorganizmusokból álló konzorcium, nevezetesen *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Sulphobacillus spp.* és *Ferroplasma spp.* hatékonyságát vizsgálták laptopokból származó Li-ion akkumulátor elektród anyagának oldása kapcsán. A tápoldat az általunk is alkalmazott Silverman-Lundgren 9K volt, 10 g/L elemi kénnel kiegészítve. A 45°C -on végzett kísérletek eredményeképpen 2 nap után elérték a 99,9%-os kobalt, 99,7 %-os nikkel és 84%-os lítium kioldást. Érdekes eredménye a kutatásnak, hogy a

tápanyaghoz alkalmazott $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tápanyag helyettesíthetőnek bizonyult az akkumulátor borításából származó vas-hulladékkal, ez esetben azonban a szükséges tartózkodási idő 10 napra nőtt (Ghassa, S. et al., 2020).

2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

2.1 Mintaanyag előkészítése és tulajdonságai

A kísérleteinkben felhasznált mobiltelefonokból származó Li-ion akkumulátor-minta a Metal Shredder Hungary Kft.-től érkezett. Mechanikai előkészítése során az első lépés az akkumulátorok kisütése volt, ez 24 órán át tartó, 10 m/m%-os NaCl oldatba merítéssel történt. Ezt követően a feltárás kalapácsos törővel történt, majd a 0,5 mm alatti szemcsefrakció leválasztásra került száraz szitálással. Ez a frakció 46,9%-át tette ki a teljes anyagmennyiségnek, és a korábbi vizsgálatok szerint ez a frakció tartalmazza a katód (LiCoO_2) és az anód (grafit) anyagát (Orosz, K. A. et al. 2019). A bioszolubilizálási kísérletekhez vett minta analitikai vizsgálatát Varian Inc. gyártmányú, axiális plazmafigyelésű, szimultán multieleemes ICP spektrométerrel végezték, megfelelő savas roncsolásos feltárását követően. A bemért főbb fémes alkotókat az alábbi, 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a mintában 25,24% a kobalt és 3,54% a lítium mennyisége, az egyéb fémeké nem jelentős, ez is mutatja a mechanikai előkészítés hatékonyságát. Az oldás értékelése során a kihozatal számításokat ezen értékekre vonatkoztatva végeztük el.

1. táblázat

Bioszolubilizálási kísérletekbe bevont Li-ion akkumulátor minta főbb fémes összetevői

	m/m (%)							
Minta	Al	Co	Cu	Li	Mn	Ni	Sn	Ti
Li-ion x<0,5mm	0,415	25,24	0,142	3,54	0,643	0,619	0,018	0,036

2.2 Alkalmazott mikroorganizmusok és kísérleti körülmények

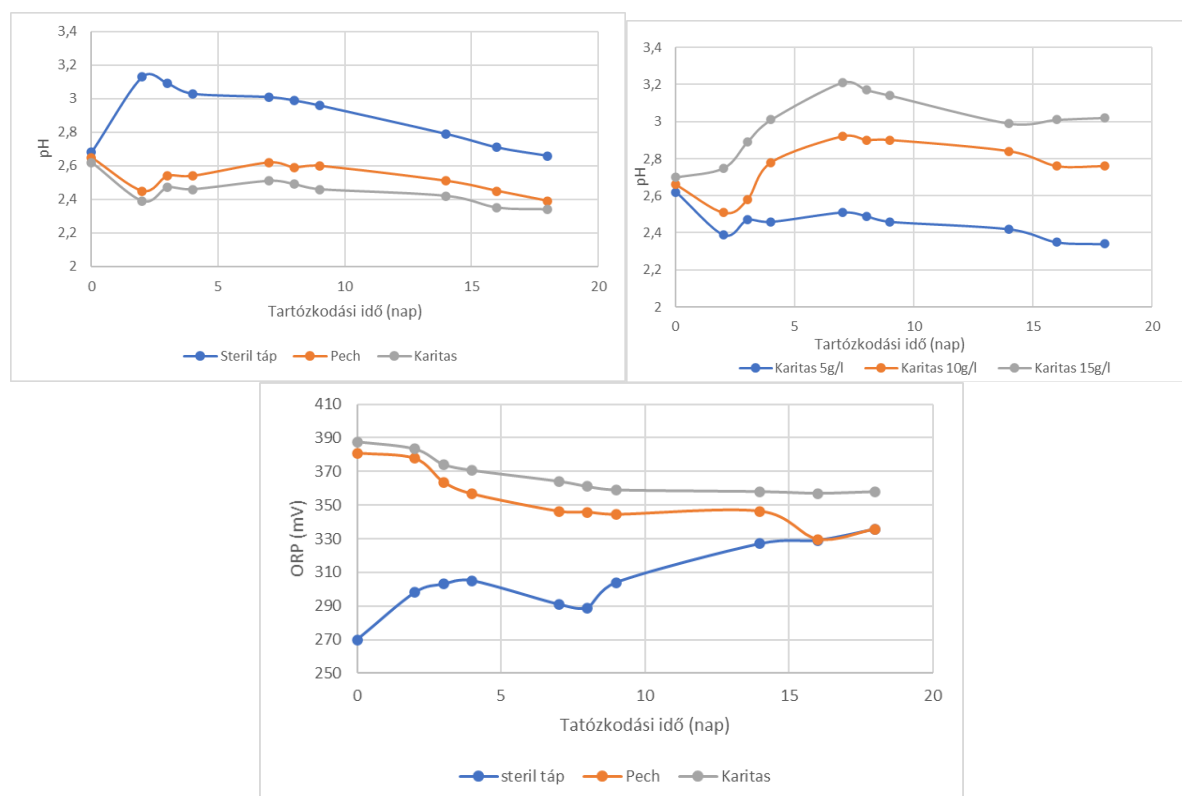
A bioszolubilizálás során kétféle *Acidithiobacillus* baktériumot alkalmaztunk. Az egyik az *Acidithiobacillus ferrooxidans*, amely a Fe^{2+} -t oxidálja Fe^{3+} -á, emellett a kénvegyületekből (S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S vagy polyszulfidok) kénsavat termel. Az optimális pH tartománya 1,5-2,0. A rendelkezésünkre álló baktériumtenyészetet Pech néven azonosítjuk a későbbiekben, amely név a szlovákiai izolálási helyére utal. Ugyancsak szlovák eredetű, de más helyről izolált a másik baktériumunk is, a *Acidithiobacillus ferridurans*, amelynek hasonló jellemzői vannak, azonban ez a Fe^{2+} mellett a S^0 -t, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -t, illetve hidrogént is képes felhasználni elektrondonorként (Hedrich és Johnson, 2013). Ez a baktérium az izolálási helyéről a Karitas nevet kapta. A kísérleteket 250mL térfogatú Erlenmeyer lombikokban, Wise Cube típusú rázógépből, állandó keverés és szabályozott 28°C hőmérséklet mellett végeztük, 21 napos tartózkodási idővel. Oldószerként 9K tápoldatban kultivált, bekeverésekor exponenciális növekedési fázis végén lévő, jellemzően 10^7 sejt/mL értékű baktériumos oldat szolgált. A kultiválást statikus körülmények között, kénsavval beállított 2,5pH értéken végeztük, korábbi tapasztalataink alapján ugyanis ez a pH érték elegendően alacsony. A vizsgált sz/o (szilárd/oldószer) arányok: 5, 10 és 15 g/1000mL. Steril tápoldattal is végeztünk oldási kísérletet az összehasonlítás érdekében, 5g/1000mL szilárd/oldószer arány mellett. A kísérlet során a pH és ORP változást Hach multiméterrel, Intelicall pH és redox elektródokkal

ellenőriztük, majd a tartózkodási időt követően a szűrt oldatokat a fent említett ICP elemzésre küldtük.

3. EREDMÉNYEK

3.1 pH-ORP változás

Az alábbi, 2. ábrán látható a bioszolubilizálási kísérletek során mért pH és ORP értékek változása. A bal felső ábrán azonos szilárd koncentráció mellett végzett kísérletek esetén látható a pH alakulása. Egyértelműen látszik a steril és a baktériumtartalmú reaktorok közötti különbség, és bár lefutásában a görbék megegyeznek, van eltérés a két baktérium között is, a Karitas (ferridurans) alacsonyabb pH értéket mutat, csakúgy, mint a korábbi, más elektronikai hulladékkal végzett kísérleteink esetében (Mádai, Ü. V. és Bokányi, L., 2020). Az alacsonyabb pH érték is előrevetíti a jobb kioldási hatékonyságot. A jobb oldali ábra a sikeresebb baktériummal, különböző szilárd/oldószer arány mellett végzett kísérletek pH változását mutatja. Látható, hogy az 5g/L-es sz/o arányt még jól tolerálja a baktérium, a pH a kezdeti növekedést követően stagnál, majd csökkenni kezd. Ez a csökkenés lassabban és kisebb ütemben következik be, mint általunk vizsgált más elektronikai hulladékok esetén. A magasabb sz/o aránynál, bár 10. napot követően megindul a pH csökkenése, különösen a 15g/L esetén láthatóan 3 pH értéken stabilizálódik. A baktériumot tartalmazó reaktorokban a kiindulási ORP értékek 100 mV-tal nagyobbak, mint a steril kísérletben. Az ORP és a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ arány között szoros összefüggés van a Nernst egyenlet szerint. Általánosságban elmondható, hogy amennyiben a Fe^{2+} koncentráció magas, az ORP értéke alacsony. Eszerint, ahogy a Fe^{2+} fogyni kezd, az ORP értékének nőni kellene. A baktériumos kísérletekben azonban nem tapasztaltuk ezt a jelenséget. Erre a későbbiekben keressük a magyarázatot.

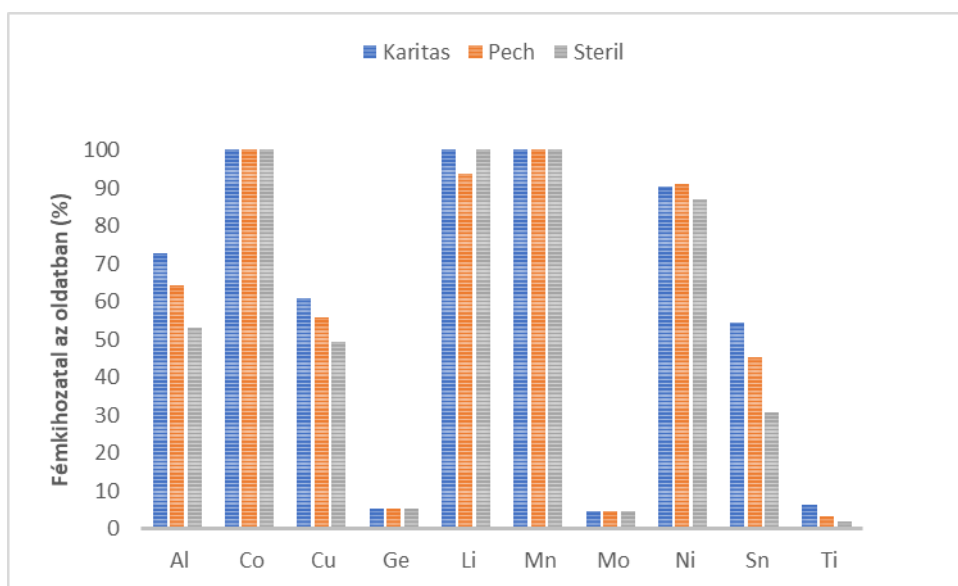


2. ábra.

pH változása (5g/L-es kísérletek, Karitas baktériummal különböző szilárd koncentráció mellett) és ORP (redoxpotenciál) változása az 5g/L-es kísérletek során idő függvényében

3.2 Fémkihozatali értékek

A 3. ábrán az alkalmazott legkisebb szilárdtartalom mellett láthatóak a fémkihozatali értékek. A szilárd anyagból vett minta, valamint az oldatok analízise alapján számolt kihozatali értékek szerint az 5g/1000ml sz/o arány mellett a steril és a baktériumos oldat is hatékonyan bizonyult a Co és a Mn kioldására. Már ennél a szilárd koncentrációnál is egyértelműen látszik, hogy a Pech (ferrooxidans) baktérium a lítiumra nézve kevésbé sikeres, mint a Karitas (ferridurans). Az alumínium, a réz, a nikkel, az ón és a titán esetén egyértelműen jobb a baktériumos oldás hatékonysága, mint a steril oldószeré.

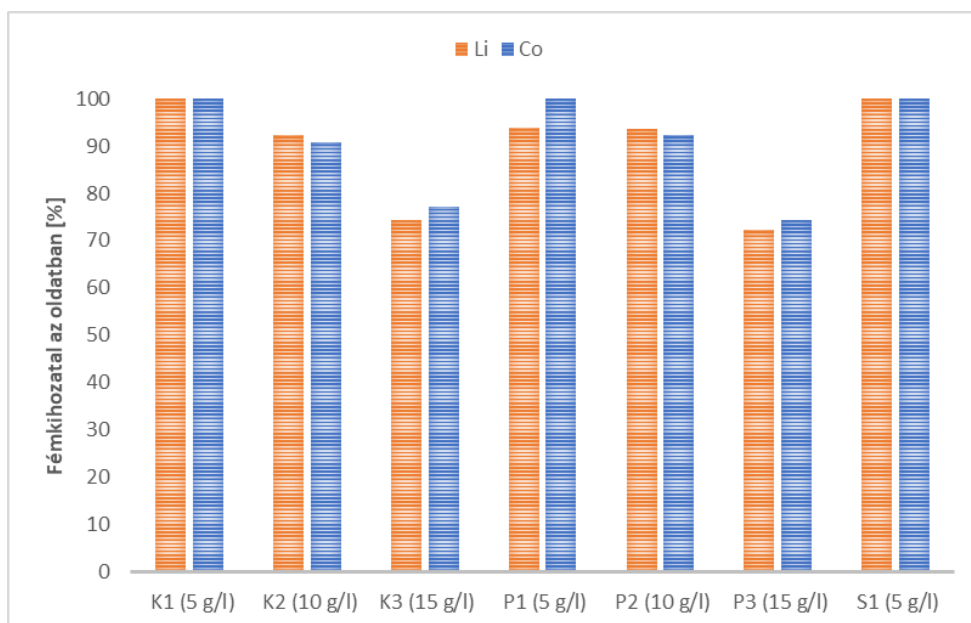


3. ábra.

A bio-oldás és a kémiai (steril) oldási kísérlet eredményeinek összehasonlítása 5g/L-es szilárd /oldószer arány esetén

Amennyiben megnöveltük a szilárd anyag mennyiségét az oldatban, a Li és a Co esetében is már hátráltatott volt az oldás. Érdekes azonban, hogy magasabb szilárd tartalom mellett már nincs jelentős különbség a két baktérium oldásra gyakorolt hatása között, sem a lítium esetében, sem a közönséges fémek vonatkozásában, közel azonos, 90% körüli értékek adódtak 10, és 75% körüli értékek 15g/L-es sz/o arány mellett.

Az ón és a titán kivételt képeznek, ezeknél a Pech baktériumos kísérletekben gyengébb eredmények születtek a szilárd tartalom növelésekor, mint a Karitas esetén, azonos körülmények között. Megjegyzendő, hogy ezek a fémek eleve nagyon kis mennyiségben vannak jelen a szilárd mintában.



4. ábra.

Li és Co fémkihozatal értékek az oldatban a Karitas (K1-K3), a Pech (P1-P3) és a steril (S1) kísérletekben

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A háromhetes bioszolubilizációs kísérlet során a fémkihozatali értékek az 5 g/L-es koncentráció mellett az *Acidithiobacillus ferridurans* esetén voltak jobbak, ahol teljes Li és Co kioldás valósult meg. Az *Acidithiobacillus ferrooxidans* esetén a Li kihozatal az oldatban alacsonyabb volt, 93,74%. A 10 g/L-es mintákban nem volt ennyire szignifikáns az eltérés a két mikroorganizmus között, valamelyest hátráltatott volt a kioldás mindkét esetben. A *ferrooxidans* esetén 93,51% Li és 92,42% Co, még a *ferridurans* esetén 92,18% Li és 90,81% Co kihozatal volt kinyerhető az oldatban. A 15 g/L-es mintákban a kihozatali értékek a *ferrooxidans* esetén 72,37% Li és 74,41% Co, még a *ferridurans* esetén 74,41% Li és 77,14% Co. A baktériumot nem tartalmazó tápoldat, mint oldószer egyes fémek esetén éppolyan hatékonynak bizonyult, mint a bio-oldat, az Al, Cu, Ni, Sn és Ti esetében azonban egyértelműen kisebb hatékonyságot mutattunk ki.

Összefoglalva az *Acidithiobacillus ferrooxidans* és *ferridurans* alkalmas a LiCoO_2 alapú Li-ion akkumulátorokból való fémkinyerésre. Megállapítható azonban, hogy már a technológiai-gazdasági szempontból még nagyon kedvezőtlen 15 g/L-es szilárd/oldószer arány esetén is jelentősen romlott a kihozatali érték a kisebb szilárd/oldószer arányokhoz képest. Magasabb koncentrációban és ipari méretekben való alkalmazásnál tehát szükséges további kísérletek végzése, mint például a mikroorganizmusok szaporodásának vizsgálata az akkumulátor- apríték hozzáadása mellett on-line sejtmonitoring módszerével a toxikus határkoncentráció meghatározására, illetve adaptálási kísérletek lefolytatása. Az adaptált mikroorganizmusokkal végzett kísérletek esetén várhatóan nagyobb szilárd/oldószer arány mellett is sikeres kioldás valósulhat meg.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A tanulmány/kutatómunka a „Fenntartható Nyersanyag-gazdálkodási Tematikus Hálózat – RING 2017” című, EFOP-3.6.2-16-2017-00010 jelű projekt részeként a Szechenyi2020 program keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

HIVATKOZÁSOK

Aaltonen, M., Peng, C., Wilson, B. P., Lundström, M.: Leaching of metals from spent lithium-ion batteries, *Recycling* 2017, 2(4), 20

Chen, X., Luo, C., Zhang, J., Kong, J., Zhou, T: Sustainable recovery of metals from spent Lithium-ion batteries: A green process, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 12, 3104-3113

Ghassa, S., Farzanegan, A., Gharabaghi, M., Abdollahi, H.: Novel bioleaching of waste lithium ion batteries by mixed moderate thermophilic microorganisms, using iron scrap as energy source and reducing agent, *Hydrometallurgy* 2020, 197, 105465

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

Manis, K.J., Anjan, K., Amrita, K.J., Vinay, K., Jhumki, H., Banshi, D. P. : Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone, *Elsevier, Waste Management* 2013, 33 1890-1898

Marcincáková, R., Kaduková, J., Mrazíková, A., Velgosová, O., Luptáková, A., Ubaldini, S.: Metal Bioleaching from spent lithium-ion batteries using acidophilic bacterial strains, *Inżynieria Mineralna, Styczen-Czerwiec*, 2016, January, *Journal of Polish Mineral Engineering Society*, 117-120

Mádainé, Ü. V., Bokányi, L.: Fémek kinyerése elektronikai hulladékokból bioszolubilizációval, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat* 153. évfolyam, 4. szám, 2020, 35-41

Orosz, K. A., Romenda, R.R., Mádainé, Ü. V. and Nagy, S.: Mobiltelefonokból származó lítium-ion akkumulátorok felépítésének és apríthatóságának vizsgálata, III. RING – Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás - konferenciakötet, 2019, 203–209.