

Miskolci Egyetem
Kerpely Antal Anyagtudományok- és Technológiák
Doktori Iskola
Vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria, DSc

**Összetett kémiai-metallurgiai módszer fejlesztése
értékes fémek nagytisztaságú kinyerésére lítium-ion
akkumulátor hulladékokból**
DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS



Készítette: Illés István Balázs, *okleveles kohómérnök*

Tudományos vezető: Prof. Dr. Kékesi Tamás, *az MTA doktora egyetemi tanár,*

Miskolc

2026

Tartalomjegyzék

| | |
|---|------------|
| 1. Témavezetői ajánlás | 4 |
| 2. Bevezetés | 5 |
| 3. A Li-ion akkumulátorok működésének általános folyamatai | 7 |
| 3.1 A Li-ion akkumulátorok típusai | 9 |
| 4. Li-ion akkumulátor hulladék feldolgozó eljárások | 12 |
| 4.1 Piro-hidrometallurgiai technológiák | 12 |
| 4.2 Mechanikai előkészítést követő hidrometallurgiai eljárások | 16 |
| 5. A „knowledge gap” meghatározása és célkitűzés | 25 |
| 6. A kísérleti eljárás leírása | 27 |
| 7. E-hulladék anyagáramból származó akkumulátorok black mass frakcióinak komplex elemanalitikai vizsgálata | 30 |
| 8. A black mass karbotermikus redukáló pörkölése | 33 |
| 9. Szolubilizációs eljárások vizsgálata | 41 |
| 9.1 Vizes kioldás és a Li kinyerése | 41 |
| 9.2 Kombinált neutrális- és forró savas kioldás..... | 45 |
| 10. Oldattisztítás direkt hidrolitikus és kombinált oxidatív precipitációval kloridos közegben | 51 |
| 10.1 Ionos egyensúlyok kloridos közegekben | 51 |
| 10.2 Precipitációs ionelválasztás modellezése és kísérleti megvalósítása..... | 59 |
| 11. Célzott ionelválasztások fejlesztése komplex anioncserével | 77 |
| 11.1 Az ionelválasztások egyensúlyi és kinetikai vizsgálata | 77 |
| 11.1.1 Megoszlási és elem-specifikus kapacitás vizsgálatok | 77 |
| 11.1.2 Kinetikai vizsgálatok és újabb megoszlási függvények meghatározása | 84 |
| 11.2 Elválasztások kromatográfias oszlopokban | 92 |
| 11.3 Szakaszos egyensúlyi anioncserés extrakció | 96 |
| 12. A kobalt és a nikkelt visszanyerése a tisztított oldataikból | 99 |
| 12.1 Kristályosítás..... | 99 |
| 12.2 Pirohidrolízis..... | 101 |
| 12.3 A kobalt katódos redukciója kloridos elektrolitból..... | 103 |
| 13. Összefoglalás | 117 |

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 14. Tézispontok..... | 119 |
| 15. Köszönetnyilvánítás | 122 |
| Releváns publikációk:..... | 123 |
| References | 125 |

1. Témavezetői ajánlás

A doktori kutatómunka alapját a Li-ion akkumulátorok rohamos elterjedése és az ezzel kapcsolatos nyersanyagigények, valamint a gyártásból és az elhasználódásból adódó hulladéktömeg szaporodása adta. Különösen nagy jelentősége van a nagy teljesítménysűrűséget biztosító modern NMC típusú katódanyagok összetett oxidokban rejlő fémtartalmának (Ni, Co, Mn és Li). Egyik oldalról a nehéz színesfémek vegyületeinek toxikus jellege, másrészt viszont ezek ritka előfordulása és nagy értéke támasztja alá a témaválasztás jelentőségét. Noha – megfelelő működtetés esetén - ezeknek az akkumulátoroknak viszonylag hosszú az élettartama, a gyártási folyamatok minőségbiztosítása kapcsán jelentős mértékű a katódanyagokat koncentráltan tartalmazó technológiai hulladékok folyamatosan képződő tömege. A katódanyag oxidos vegyületeiben kötött fémeket ezért mindenképpen szükséges kinyerni. A hagyományos pirometallurgiai módszerek nem képesek hatékonyan és tisztán megoldani ezt a feladatot. Így a kutatómunka az iparban is jellemzően használt hidrometallurgiai munkamódot célozta, de abban újszerű ionelválasztási és fémkinyerési módszerek kaptak helyet. Ennek során különböző savas közegek, reagensek és kioldási feltételek hatékonyságát, valamint a képződő – gyakran komplex – ionok stabilitását és szelektív elválasztási lehetőségeit volt szükséges mélyen tanulmányozni elméleti megfontolások és kísérletek alapján. Az adott fémekre specifikusan kifejlesztett módszerekkel tisztított vizes alapú oldatokból újszerű fém- illetve fémvegyület-kinyerési módszerek kidolgozása is fontos eredményeket hozott.

A munka magában foglalta a különleges nyersanyagok szerkezeti és kémiai jellemzőinek a beható feltárását, majd a kinyerni célzott alkotók vizes alapú közegekben tapasztalható reakcióinak a kimutatását és az analitikai eredmények átfogó kémiai értelmezését. Mindez alapján sikerült újszerű és hatékony módszereket kidolgozni a fémek – részben szelektív - oldatba vitelére, az oldatok tisztítására, az értékes fémek ionjainak a speciációján alapuló éles elválasztásokra, valamint az elkülönített oldatokból történő fémkinyerésre. Így tiszta, nagy értékű visszajártható, illetve általánosan is felhasználható termékek előállítását is szolgálhatják a kifejlesztett, tudományosan megalapozott és laboratóriumi körülmények között validált kémiai-metallurgiai módszerek. A Li-ion akkumulátorok és egyéb hasonlóan kezelhető modern elektronikai hulladékok hidrometallurgiai feldolgozását szolgáló kutatási eredmények számos rangos (D1, Q1, Q2) szintű nemzetközi publikációkban is megjelentek, ami a jelölt ilyen irányú jártasságát is igazolja.

A fiatal kutató kolléga részt vett az egyetem és a hulladékfeldolgozás vezető szervezetének ilyen irányú ipari megvalósítási lehetőségeket is kereső kutatási-fejlesztési együttműködésében, ami a doktori kutatómunka gyakorlati inspirációját is szolgáltatta. tevékenysége nagyban hozzájárult ahhoz, hogy Miskolc központi jelentőségű pozícióba kerüljön az akkumulátorhulladék anyagok feldolgozása és visszajáratása terén.

Dr. Kékesi Tamás, DSc, egyetemi tanár

2. Bevezetés

A globális energiaátmenet és a közlekedési szektor dekarbonizációja soha nem látott mértékben növelte meg az elektrokémiai energiatároló rendszerek iránti keresletet. Napjainkban a lítium-ion akkumulátorok (LIB) jelentik az elsődleges technológiai megoldást az elektromos járművek (EV), a hordozható elektronikai eszközök és a megújuló energiát tároló hálózatok számára. [1] A piac dinamikus bővülését jelzi, hogy míg 2020-ban a globális kereslet megközelítőleg 230 GWh volt, addig az előrejelzések szerint 2030-ra ez az érték meghaladhatja a 3,5 TWh-t [2] [3]. Ez a volumen azonban magával vonja a jövőbeli hulladékáramok drasztikus növekedését is. 2040-re az elhasznált akkumulátorok mennyisége elérheti az évi 8 millió tonnát, miközben a gyártási hulladék mennyisége továbbra is domináns mértékű marad. Mindez sürgetővé teszi a hatékony és fenntartható újrahasznosítási technológiák kidolgozását [4].

A Li-ion akkumulátorok (LiIB) alapegysége az akkumulátor cella, amely két elektródból, porózus membrán szeparátorból, elektrolitból és a burkolatból áll. [5] Az anód általában egy grafitból bevont réz fólia, míg az Európában leginkább elterjedt katód típus aktív anyagát Li, Co, Ni, Mn tartalmú összetett oxid vegyületek Al fólia hordozza. [5] [6] Modernebb eszközök és autók (pl. Xiaomi telefon, Iphone 17, Tesla Y/3 modell) akkumulátorai már nem egyszerű – noha tiszta és finomszemcsés - grafitot, hanem szilícium-grafit aktív anódanyagot használnak, nagyban növelve ezzel a kapacitást és csökkentve a töltési időt. Az elektrolit általában etilén-karbonát, dimetil-karbonát és dietil-karbonát 1:1:1 keverékéből álló szerves oldószerben ~ 1 M koncentrációban oldott lítium-hexafluoro-foszfát (LiPF_6) vegyület. A jelentős értéket hordozó katód aktív anyag is tartalmaz vezetőképesítő növelő karbon adalékot, valamint szerves anyagot (polivinilidén-difluorid - PVDF), ami a kötőanyag szerepét tölti be. [7]

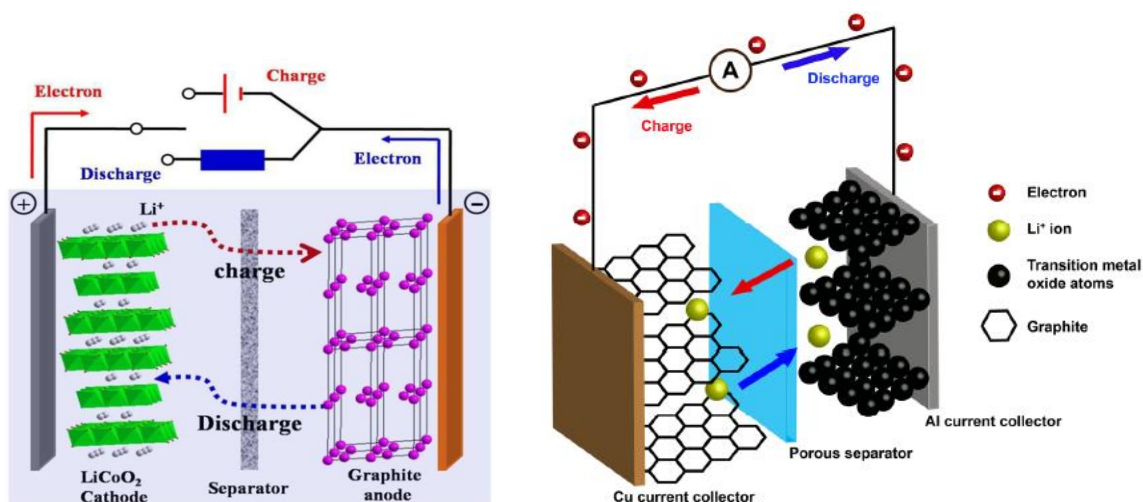
Az akkumulátorok teljesítményét és költségét elsősorban a katódkémia határozza meg, amelynek legelterjedtebb típusai a lítium-kobalt-oxid (LCO), a nikkel-mangán-kobalt (NMC), a nikkel-kobalt-alumínium (NCA) és a lítium-vas-foszfát (LFP). [8] A legnagyobb teljesítménysűrűségű aktív katódanyagok előállításához olyan kritikus fontosságú fémekre van szükség, mint a nikkel és a kobalt, amelyek koncentrációja a földkéregben rendkívül alacsony (a nikkel kb. 0,008%, a kobalté csupán 0,0025%) [9]. E fémek gyakran szinergiában, szulfidos vagy laterites ércekben fordulnak elő, kinyerésük pedig rendkívül energiaigényes és környezetterhelő folyamat, amely gyakran jár együtt jelentős CO_2 -kibocsátással és toxikus melléktermékek képződésével [10]. Az átmenetifém-komponensek közül a kobaltot és a nikkelt az EU kritikus elemeknek minősítette [11]. Ezen fémek a fejlett elektromos mobilitáshoz nélkülözhetetlen, nagy energiasűrűségű akkumulátorok (pl. NMC) kulcsfontosságú alapanyagai, amelynek stratégiai jelentősége és a magas ellátási kockázatok miatt kapott kritikus nyersanyag (CRM) minősítést az EU-ban. A besorolást elsősorban a távol-keleti beszállítóktól való erős függőség és a zöld átálláshoz szükséges drasztikus keresletnövekedés indokolta. E két elem primer forrásokból történő biztosítása komoly kihívást jelent: egy tipikus nikkelérc mindössze 1–2% nikkelt és – ennél

lényegesen kevesebb – 0,05–0,1% kobaltot tartalmaz [10] [12]. A helyzetet tovább nehezíti, hogy a jó minőségű érclélőhelyek földrajzilag csupán néhány helyszínre korlátozódnak. Emellett előállításuk eredendően nagy, körülbelül 170–190 GJ/t fajlagos energiaigényű folyamat [10]. Ezen tényezők együttesen járulnak hozzá a fémek magas piaci árához, amely a nikkel esetében ~30 000 \$/t, a kobaltnál pedig ~60 000 \$/t körül mozog [13] [14] Ráadásul mindkét fém – de különösen a kobalt – vegyületei környezetkárosító hatásúak és az élővilágra nézve toxikusak [15]. Emiatt az újrahasznosításuk mellett kettős - gazdasági és környezetvédelmi - indokok is felsorakoztathatóak. Jelenleg azonban a rendelkezésre álló technológiákkal még mindig olcsóbb a fémek primer forrásokból történő kinyerése, mint a hulladék akkumulátorokból való visszanyerése [16], ami sürgetővé teszi a hatékonyabb feldolgozási eljárások fejlesztését. Hasonló kihívásokkal szembesülünk a lítium primer előállítása során is. A lítium kinyerése alapvetően két forrásból, pegmatit típusú ércbányászatból (pl. szpodumen) vagy kontinentális sós vizekből (brines) történik. Míg az ércbányászat energiaigénye nagy, addig a sóbepárlás rendkívüli vízigénye okoz ökológiai feszültséget az amúgy is száraz területeken, például a dél-amerikai „lítium-háromszög” régiójában [7]. Ezen okokból kifolyólag az újrahasznosítás már nem csupán gazdasági kérdés, hanem a kritikus nyersanyagoktól való függőség csökkentésének és a környezeti hatások mérséklésének alapvető eszköze.

Az Európai Unió, felismerve a helyzet súlyosságát, megalkotta az (EU) 2023/1542 rendeletet (Battery Regulation), amely szigorú keretrendszert szab az akkumulátorok teljes életciklusára. A direktíva értelmében a gyártóknak kötelezően növelniük kell a fémvisszanyerési hatékonyságot. A lítium esetében 2027 végére 50%-os, 2031-re pedig már 80%-os visszanyerési arányt kell elérni. A kobalt, nikkel és réz esetében ezek a számok még ambiciózusabbak: 2027-re 90%, 2031-re pedig 95%-os visszanyerési hatékonyság az előírás. Ez a szabályozási környezet kényszerítő erővel hat a technológiai innovációra, előtérbe helyezve az extraktív metallurgiai eljárások fejlesztését.

3. A Li-ion akkumulátorok működésének általános folyamatai

A lítium-ion akkumulátorok működésének közös jellemzője az elektródok közötti szelektív Li^+ ion transzport, amely egy általában nem vizes alapú folyékony, szilárd, vagy polimer géles elektrolit fázison keresztül valósul meg. Ez az iontranszport a pozitív pólusként szolgáló katód felé zajlik a kisülés során, töltés esetén pedig – a folyamat megfordításával – a negatív elektród, az anód irányába zajlik [1]. Az elektródok elnevezése a klasszikus elektrokémiai konvenciót követi: teljesítményt adó működés (azaz kisítés) közben a katódon redukációs folyamat játszódik le, amelynek során a lítium-ionok interkaláció útján beépülnek a gazdarács kristályszerkezetébe. A katódos reakciót a mátrixanyag (Me) és a lítium-ionok (Li^+) közötti kémiai affinitás hajtja. A folyamat hajtóereje a negatív szabadentalpia-változás ($\Delta G < 0$), amely biztosítja a rendszer energetikai stabilitását a lítiummal telített állapot irányában. Töltés során a katódra kapcsolt nagyobb pozitív potenciál mellett oxidálódnak az átmenetifém alkotók és Li^+ ionok szabadulnak ki, amelyek a cellán áthaladva interkalálódnak az anódgrafitszerkezetébe. A Li-ion akkumulátorok elektromos energia termelő és tároló folyamatait általánosan vázolja az 1. ábra.



1. ábra A Li-ion akkumulátor működését szemléltető vázlat [17] [18].

Elszigetelt rendszerben a folyamat gyorsan egyensúlyba kerülne a felhalmozódó töltésfelesleg elektrosztatikus taszítóhatása miatt. Azonban az akkumulátor zárt külső áramkörében a fogyasztón keresztül vándorló elektronok (e^-) biztosítják a reakció folytonosságát [2]. Az aktív katódanyag esetében:

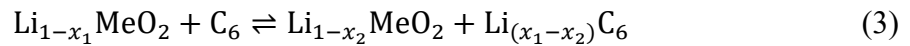


Ebben a rendszerben az 'Me' jelöli a réteges szerkezetű oxidból álló redox-aktív vegyület katódmatrix alapállapotban n oxidációs számú átmenetifém alkotóját. Az aktív átmenetifém alkotó (például a kobalt) kezdetben kémiailag instabil, magasabb oxidációs állapotban (pl. Co(IV)) van jelen, amit elektron paramágneses rezonancia (EPR) spektrumokkal is igazoltak a szakirodalomban [3]. A Li^+ ionnal történő érintkezéskor az átmenetifém elektront vesz fel,

stabilabb Co(III) állapotba kerülve, miközben a lítium interkalálódik a LiMeO_x típusú komplex oxidba. A külső áramkörből érkező 'depolarizáló' elektronok akadályozzák meg az elektród olyan mértékű polarizációját, amely leállítaná a folyamatot. Az anód oldalon, amely rendszerint grafitból vagy nanoszemcsés szénmátrixból épül fel, ezzel ellentétes folyamatok mennek végbe [4]. Töltéskor a rákényszerített negatív potenciál redukálja és interkaláció útján megköti a migrált Li^+ ionokat. Ehhez a Li^+/Li egyensúlyi potenciálnál megközelítőleg 100 mV-tal alacsonyabb érték biztosítása szükséges. Amennyiben ennél lényegesen negatívabb potenciált (az egyensúlyi érték alatt kb. 1 V-tal) alkalmazunk, az elektrolit redukciós bomlása is megindul. Ez vezet a Solid Electrolyte Interface (SEI) kialakulásához [5]. Ez a speciális határréteg védi a nagy fajlagos felületű grafitot, megakadályozza a veszélyes fém-lítium leválást, illetve az elektronátmenetet a határrétegen, és noha elősegíti az interkalációt, nem gátolja érdemben az iontranszportot. Kisüléskor az anódpotenciál hatására a Li-ionok spontán oldódnak az elektrolitban:



A reverzibilis folyamat az LCO katódkémiával szemléltetve a (3) egyenletben látható:



Az akkumulátor hasznos élettartamát a reverzibilis folyamatok mellett fellépő irreverzibilis mellékreakciók korlátozzák. Ezek közé tartozik az átmenetifémek lassú oldódása az elektrolitban, a kristályszerkezet fázisátalakulása, valamint az ismétlődő interkaláció okozta mikro-mechanikai feszültségekből adódó fizikai degradáció [6]. Ezen jelenségek együttesen vezetnek a névleges kapacitás csökkenéséhez és a belső ellenállás növekedéséhez.

Az élettartamot, energiasűrűséget és a teljes kapacitást legnagyobb mértékben a katódkémia befolyásolja, ezek közül megkülönböztetünk kobaltban-, mangánban- és nikkelen dús katódkémiákat.

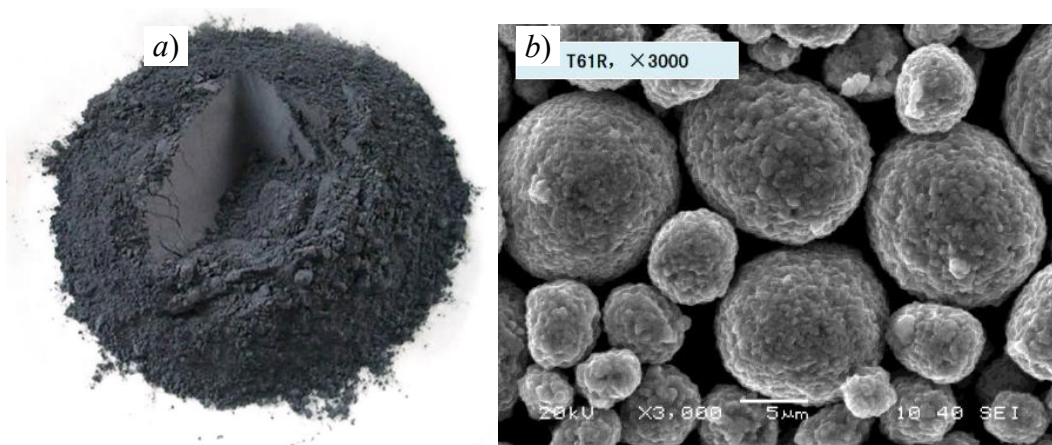
3.1 A Li-ion akkumulátorok típusai

A Li-ion akkumulátorokban leggyakrabban használt katódok jellemzői és elterjedt felhasználásaik a 1. táblázatban szerepelnek.

1. táblázat A jellemző katódanyagok felhasználási területei és perspektívái [19]

| Típus | Felhasználás | Jellemző tulajdonságok |
|----------------------------|--|--|
| LiCo-oxid (LCO) | Legelterjedtebb a hordozható eszközökben | Nagy fajlagos energia, jól ismert előállítási technológia |
| LiNiCoAl-oxid (NCA) | Elektromos autók, különleges alkalmazások (műholdak, stb) | Nagy fajlagos energia, hosszú élettartam, nem hőálló |
| LiMn-oxid (LMO) | Hibrid autók, telefon, laptopok (keverten NMC típussal) | Olcsó, biztonságos, de a melegedést nem bírja (Mn kioldódás) |
| LiFe-foszfát (LFP) | Elektromos szerszámok, elektromos/hibrid autók, repülőgépek | Kis energiasűrűség, biztonság, nagy áram, hőmérsékleti stabilitás |
| LiNiMnCo-oxid (NMC) | Elektromos autók, elektromos szerszámok, hálózati energiatárolás | Perspektivikus autóakkumulátor, biztonságos, nagy fajlagos energia, nagy sűrűség |

A Li-ion akkumulátorok legnagyobb felhasználója várhatóan az autóiipar lesz. Az autóiipari NMC típusú cellák gyártásában a látható trend szerint egyre kevesebb lesz a legértékesebb kobalt alkotó, viszont erősen növekszik a Ni-tartalom. Míg az NMC111 anyagban a Ni:Mn:Co molarány 1:1:1, ami kb. 20 % nikkelt és ugyanennyi kobaltot jelent. A legújabb NMC 811 anyagban már közel 50 % a nikkelt koncentrációja, miközben a kobalt tartalom alig 6 %-ra lecsökkent. Egy ilyen modern NMC akkumulátor aktív katódanyagát mutatja az 2. ábra.



2. ábra Az NMC811 katód alapanyagának makrofotója (a) és SEM felvétele (b) [20].

A katódanyagok gyártása rendszerint vizes oldatból történő precipitációs technológiákkal történik. A megfelelő szemcseméret eloszlás és morfológia kialakítását a hőmérséklet, a semlegesítés sebessége és egyéb adalékok segítségével szabályozzák. A gyártás nedves fázisában kapott színesfém-hidroxid csapadék(ka)t lítium-hidroxid vegyülettel keverik össze majd 500 – 800 °C-

on kalcinálják. A katódok típusa nagymértékben befolyásolja az adott Li-ion akkumulátor fő felhasználási területeit. Ennek megfelelően a várhatóan képződő hulladékok összetételi jellemzői is az ilyen felhasználások mennyiségi arányaitól, valamint az ezekhez kapcsolódó elavulási ütemektől függenek.

A fejlesztések az alkalmazott anyagokat célozzák elsősorban. [21] A modern Li-ion akkumulátorok tömegének több mint a harmadát a katód és közel tizedét teszi ki az anód aktív anyaga. A térfogat arányában a katód kevesebb, mint a felét, az anód pedig több mint a harmad részét teszi ki a cellának [22]. Emellett az elektródok anyaga határozza meg a működési tulajdonságokat. Így ezek fejlesztése okozza a folyamatos változásokat. Azonban a kialakult technológia szerint kevésbé változó akkumulátoralkotók is vannak. Ilyenek a szerves folyékony elektrolit, valamint az ebben helyet foglaló porózus szeparátor anyaga, valamint az elektronikai eszközökben elterjedt a géles polimer elektrolit, noha a működés dinamikája és biztonságát szolgáló célok érdekében ezekben is történnek kisebb léptékű fejlesztések. Az elektrolit egyetlen feladata a mozgékony Li^+ ionok transzportjának, vagyis a nagy vezetőképességnek a biztosítása a mellékreakciók lehető legteljesebb elkerülésével. Ugyanakkor bomlás nélkül el kell viselnie a katód potenciálját (kb. 4,2 V a Li^+/Li egyensúlyi potenciálhoz viszonyítva). A szeparátor meggátolja az elektródok közötti rövidzárlatot, de a kialakítása által nem gátolja a többi folyamatot. A különböző típusú Li-ion akkumulátorok összetételét adja meg a 2. táblázat. Az áramkivezető fémfóliák révén látható, hogy a szignifikáns az Al és Cu koncentráció is. Noha metallurgiai szempontból a fémtartalmú komponensek a legfontosabbak, a nagymennyiségben jelenlévő egyéb szerves alkotókat is számításba kell venni, hiszen ezek is tömegében nagy részét képezik ennek a másodnyersanyag-áramnak.

2. táblázat A jellemző katódokat tartalmazó Li-ion akkumulátor cellák anyagmérlegei [23]

| Alkotó | NMC111 | NMC622 | NMC811 | LCO | NCA | LMO | LFP |
|--------------------------------|--------------------|--------|--------|------|------|------|------|
| | Koncentráció, m/m% | | | | | | |
| Aktív katódanyag | 34,1 | 31,8 | 31,1 | 35,3 | 30,4 | 40,1 | 32,2 |
| Grafit | 19,0 | 20,7 | 20,6 | 18,5 | 22,0 | 13,8 | 16,6 |
| Korom | 2,3 | 2,1 | 1,7 | 2,4 | 2,1 | 2,7 | 2,2 |
| PVDF (kötőanyag) | 2,9 | 2,9 | 3,6 | 3,0 | 2,9 | 3,0 | 2,7 |
| Cu | 16,4 | 16,8 | 15,7 | 16,1 | 16,9 | 15,7 | 14,5 |
| Al | 8,2 | 8,4 | 8,0 | 8,1 | 8,4 | 7,9 | 7,5 |
| LiPF_6 (elektrolitsó) | 2,2 | 2,2 | 2,6 | 2,2 | 2,3 | 2,2 | 3,3 |
| EC (elektrolit alap) | 6,2 | 6,3 | 7,2 | 6,0 | 6,3 | 6,1 | 9,4 |
| DMC (elektrolit alap) | 6,2 | 6,3 | 7,2 | 6,0 | 6,3 | 6,1 | 9,3 |
| Polipropilén (műanyag) | 1,9 | 1,9 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,7 |
| Polietilén (műanyag) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| PET (műanyag) | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |

Jelentős az anód grafit anyagának a tömeghányada is, amihez az áramkollektor rézfólia kötődik. Maga az anód a lítium ionok interkalációs megkötésére képes tiszta karbon anyag, grafit, ami kisebb mennyiségben tartalmaz még adalékokat, pl. sztírol-butadién gumit (SBR), Na-karboximetil-cellulózt (CMC), mint kötőanyagokat. Noha vannak törekvések - nagyobb töltéssűrűséget is lehetővé tevő - újszerű anódanyagok (pl. lítium-titán-oxid, vagy a szilícium) kifejlesztésére is, de a reakciók folyamán tapasztalható fizikai instabilitás még továbbra is a karbon-alapú anódanyagot teszi szinte egyeduralkodóvá. Azonban a legmodernebb akkumulátorok már jelentős mennyiségű grafit-szilícium kompozitot is alkalmaznak [24]. Nem csupán a töltési időt csökkenti, de nagyobb energiasűrűséget is biztosít, amely oka a Li ionok gyorsabb felvétele. Jelenleg elsősorban ott találkozhatunk vele, ahol a méret és a tömeg kritikus, de az ár kevésbé meghatározó [25]:

- **Prémium okostelefonok:** Több gyártó (például a Xiaomi és a Honor újabb zászlóshajói) már használ szilícium-szén anód technológiát, hogy vékonyabb készülékház mellett is 5000+ mAh kapacitást biztosítsanak.
- **Elektromos autók (EV):** A legismertebb példa a Tesla (Model 3/Y), amelynek bizonyos celláiban (pl. Panasonic 2170-es cellák) már évek óta jelen van egy kis százalékban (kb. 5–10%) a szilícium-oxid (SiO_x) adalék a hatótáv növelése érdekében.
- **Csúcskategóriás kéziszerszámok:** Olyan akkus fűrók és gépek, ahol a nagy áramleadás mellett fontos a kompakt kialakítás.
- **Hordozható elektronika:** Okosórák és vezeték nélküli fülhallgatók, ahol minden köbmilliméternyi hely számít.
- **Orvostechika:** beültethető eszközök
- **Repüléstechnika:** a nagyobb energiasűrűség a repülési idő meghosszabbításához és a felszállási tömeg csökkentéséhez kulcsfontosságú.

A fentiek mellett, a szilícium-grafit anódok a jövőben valószínűleg általában is egyre nagyobb szerepet fognak betölteni [26].

A legáltalánosabban használt elektrolit [27] fő alkotója a LiPF_6 (lítium-fluoro-foszfát) só, ami egy binér, vagy ternér szerves oldószerkeverékben van oldva. Ennek az alapja az etilén-karbonát (EC), valamint ugyanilyen mennyiségben a di-metil-karbonát (DMC) oldószer. Utóbbit lehet etil-metil-karbonáttal (EMC) kiváltani. Az LiPF_6 ionizálódó elektrolit alkotó kedvező a katód Al áramkollektor passzív védelme szempontjából is, míg az EC jó ionos vezetőképességet biztosít, valamint az egyenes láncú karbonát pedig a kis viszkozitás érdekében szükséges alkotó. Az ilyen elektrolit képes hatékonyan penetrálni a mikropórusos polipropilén alapú szeparátor rétegbe, valamint ki tudja alakítani az anódgrafit anyagának a felületét stabilizáló SEI filmet. Az ilyen binér szerves alapú elektrolitnak is megfelelően alacsony lehet a likvidusz hőmérséklete és a vezetőképessége, de ezek javítását célzó fejlesztések további adalékanyagokra is vezethetnek.

Ezek alapján látszik, hogy a Li-ion akkumulátorok hulladékai noha nagy értéket hordoznak, de veszélyes, komplex másodnyersanyagok.

4. Li-ion akkumulátor hulladék feldolgozó eljárások

A kémiai-metallurgiai eljárások célja a LIB-hulladékok értékes fémtartalmának (Li, Ni, Co, Mn) kinyerése és nagy tisztaságú oxid vegyületekké alakítása. Ezek a közvetlenül katódgyártásba forgatható katód-aktív anyagok (CAM). Gyártásukat gyakran a hidrometallurgiai műveletekkel előállított sók, valamint az azokból kapható prekursor vegyületek (tisztá hidroxidok) fázisa (pCAM) előzi meg. Részleges visszanyerést jelent a közvetlen hidrometallurgiai műveletekkel előállított kevert (nyers) átmenetifém-hidroxid (MHP) mixed hydroxide product előállítása.

4.1 Piro-hidrometallurgiai technológiák

A pirometallurgiai technológiák klasszikus tüzi-kohászati eljárásokkal tiszta fémfázisban vagy kéneskőben dúsítják a kinyerni kíván fémeket, majd ez kerül hidrometallurgiai feldolgozásra.

4.1.1 A karbo- és metallotermikus redukció

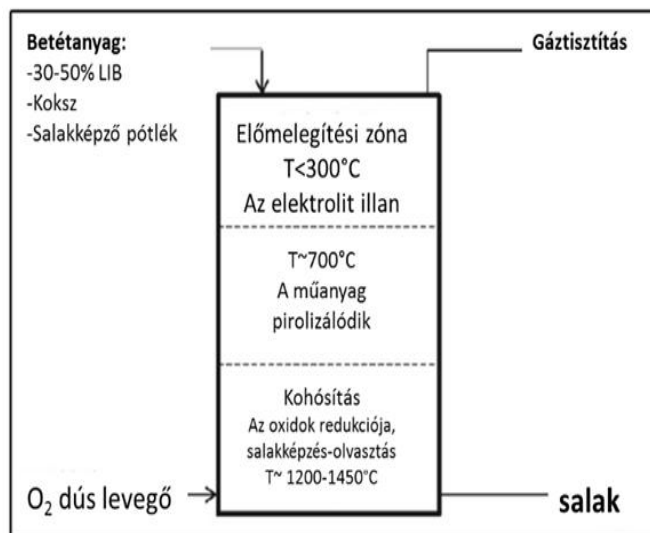
A Umicore a világ egyik legnagyobb nemes- és színesfémkinyeréssel foglalkozó vállalata, főleg másod- és harmadnyersanyagokkal dolgoznak [28]. Az üzemük Belgiumban, Antwerpen városában, a Hoboken- negyedben található, ahol személyes látogatást is tettem (3. ábra), így lehetőségem volt megtekinteni az ólomkohászati aknáskemencét, az ISASMELT színes- és nemesfémkohót valamint a Li-ion akkumulátor feldolgozásra épített aknáskemencét működés közben.





3.ábra A Umicore-nál tett üzemplátogatás: a)- főépület, b) kohászati üzemterület, c) -Li-ion kohó üzemcsarnoka.

Jelenlegi kapacitásuk ~15000 t/év, azonban 2026-ban indul a „giga-factory” projekt, amely megvalósítása után már >35 000 tonna éves feldolgozó kapacitással rendelkezik majd az üzem. A technológia lényegében egy aknáskemencében végzett elsalakító olvasztás. Ezt illusztrálja a 4. ábra.



4. ábra Az Umicore Li-ion akkumulátor hulladék kohósítási folyamatának vázlatja [28]

A pirometallurgiai újrahasznosítás egyik legfőbb technológiai előnye, hogy az akkumulátorokat mechanikai előkezelés nélkül, közvetlenül juttatják a kemencébe. A folyamat során a szerves komponensek elégetése jelentős hőenergiát szabadít fel, miközben a keletkező hidrogén-fluorid (HF) meszes gázmosó tornyokban, ellenőrzött körülmények között inert CaF_2 -dá alakítható. A rendszer energetikai önfenntartó képességét a C, Mn, Al és Fe oxidációjából származó exoterm hő biztosítja, amely elegendő az akár 1400–1500 °C-os üzemi hőmérséklet fenntartásához minimális külső energiabevitel mellett. Ezt tükrözik az ipari adatok is: az Umicore technológia fajlagos energiafelhasználása mindössze 5 GJ/t akkumulátor, ami nagyságrendekkel kedvezőbb a primer alumíniumgyártás 186 GJ/t értékénél, de még a szekunder alumínium (30 GJ/t) vagy az acélgégyártás (30–35 GJ/t) eseteinél is kisebb érték. A kohászati folyamat köztes terméke egy Ni-Cu-Co-Fe

ötvozet, amelyet granulálás után a hidrometallurgiai üzemben, savas oldást és oldószeres extrakciót követően CAM gyártásra alkalmas, nagy tisztaságú sókként nyernek vissza. A technológia egyik kritikus pontja a lítium kinyerése, amely során a fém több mint 90%-a a gázfázisba illósodik, majd a füstgázból történő leválasztást követően nyers Li_2CO_3 formájában kerül vissza a nyersanyagáramba.

4.1.2 Kéneskőre olvasztást követő hidrometallurgiai feldolgozás

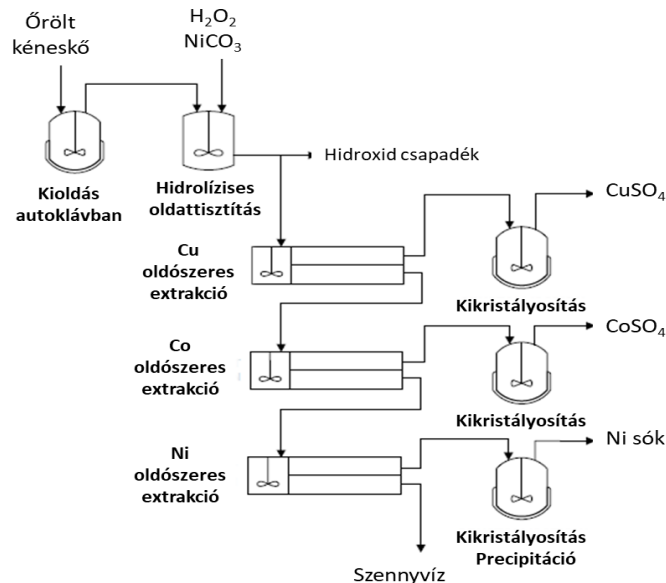
A kéneskőre olvasztás lényege egy olyan szulfid-fázis kialakítása, amely képes szelektíven magába gyűjteni a nikkelt-, kobalt- és réztartalmat, miközben a vas egy részét és a könnyen oxidálódó fémeket a salakba juttatja. A technológia egyik legígéretesebb változata a kénforrásként és folyósító adalékként kalcium-szulfátot (CaSO_4) alkalmazó eljárás [29]. A folyamat során a kemencébe adagolt CaSO_4 és az akkumulátor-hulladékban lévő anódgráfit (C) közötti reakció hozza létre a szulfidáló közeget. A redukció több lépcsőben zajlik le 1200°C felett:



A képződött kalcium-szulfid (CaS) nagy affinitással reagál a fém-oxidokkal, fém-szulfidokat és kalcium-oxidot eredményezve:



A Mn, Fe és Al salakfázisba kerülnek. A salak eltávolítása után a kéneskő fázis részleges oxidáló olvasztást jelentő fúvatással tiszta rézre dolgozható fel, míg a Co és Ni a kéneskő fázisban maradnak. Az értékes fémek szelektív kinyerésére azonban nem alkalmas a pirometallurgiai technika. A kéneskő granulálás után hidrometallurgiai úton kerül feldolgozásra. A kioldás során a szulfidokat nyomás alatt oxigénnel vagy klórral oxidálják, így kapva elemi kenet és szulfátos oldatokat. Utána az oldatot precipitációs és oldószer-extrakciós eljárások kombinálásával tisztítják majd bepárlással tiszta fémsókat nyernek. Ezt az eljárást szemlélteti az 5. ábra.



5.ábra A Nickelhütte hidrometallurgiai üzemének vázlatos tevékenysége [30]

A kioldás erősen oxidáló körülmények között 6-8 bar (oxigén)nyomáson történik kénsavas közegben, majd az oldatot szabályozott hidrolitikus precipitációval tisztítják, ehhez a vas oxidáltatása céljából H_2O_2 -t adagolnak, a pH növelését pedig $NiCO_3$ só hozzáadásával érik el, így a vas $Fe(OH)_3$ csapadék formájában szelektíven kiesik az oldatból. Ezeket a maradványokat visszaviszik a pirometallurgiai üzembe, és ott a betéthez keverik, így – kis energiaveszteség árán – hasznosítják. A Ni-t, Co-ot és a Cu-et – a hidrometallurgiában már kialakult nagyipari módszerrel – szelektív szerves reagenseket alkalmazva, oldószeres extrakciós lépésekben kinyerik az oldatból, majd a szerves fázisból (nagy savkoncentrációjú regeneráló oldattal megfordítva a reakciót), re-extrakciós lépésben külön vizes fázisokba kerülnek az értékes fém ionok. Az így kapott tiszta oldatokból ezeket (többségében szulfát, illetve egyéb) sók formájában kikristályosítják. A kapott só termékek tisztasága ~ 99,9%.

A hulladék akkumulátorok feldolgozási mennyiségeit tekintve egyelőre még a nagy kapacitású, hagyományos módszereken alapuló, de közvetlen felhasználásra alkalmatlan középtermékeket biztosító pirometallurgia technológiák dominálják az újrahasznosítási szektort, mint a belga Umicore, a ToxCo Inc. Az Egyesült Államokban, a németországi AccuRec vagy a Japánban lévő SonyCorp. és a Francia SNAM eljárások [31].

Azonban a mechanikai előkészítést követő hidrometallurgiai technológiák is egyre inkább kezdenek elterjedni, hiszen ezek ilyen üzemek kisebb beruházási költséggel létesíthetők és modulárisan bővíthetők. Sőt, a LIB típusú hulladékanyagok tekintetében jelenleg nagyságrendileg domináló gyártási hulladékanyagok esetében elsősorban a hidrometallurgiai módszerek jellemzik a megvalósítások irányát. A továbbiakban ezen technológiák kerülnek bemutatásra.

4.2 Mechanikai előkészítést követő hidrometallurgiai eljárások

A) Hidrometallurgiát megalapozó fizikai-mechanikai előkészítés

A mechanikai előkészítő kezelés (pre-processing) elsődleges célja az akkumulátor-cellák fizikai komponenseinek szétválasztása és az értékes aktív elektródanyagokat (összetett fém-oxidokat és grafitot) tartalmazó black mass (azaz fekete massa) kinyerése. Az ipari gyakorlatban a folyamat az akkumulátorok kisütésével vagy inert atmoszférában (nitrogén, argon) végzett aprításával kezdődik. A többlépcsős aprítási folyamat (elsődleges és másodlagos törés/örlés) során keletkező frakciókat fizikai szeparációs módszerekkel választják szét [32].

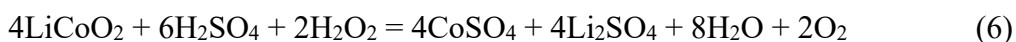
Első lépés az akkumulátorok feltárása durva aprítással, kéttengelyes forgótárcsás nagy nyomatékú nyíróaprítóban, lassú fordulat mellett, gyakran inert nitrogén atmoszférában, így elkerülve a HF gáz keletkezését és a tűzveszélyt. A ~ 15 – 40 fordulat /perc sebességű durva aprítás eredménye egy viszonylag nagy méretű, de tört darabokból álló termék. Ez a durva mechanikai feltárás lehetővé teszi az elektrolit visszanyerését. Ehhez az aprított akkumulátor törmeléket alacsony nyomáson (technikai vákuum alatt) mérsékelten hevítik (kb. 80-150 °C). A vákuum csökkenti az oldószer forráspontját, így azok anélkül párolognak el, hogy az aktív anyagok károsodnának vagy a sók elbomlanának [33]. Ezután az elpárolgott szerves oldószereket kondenzátorokban cseppfolyósítják és gyűjtik össze. Noha a lítium-hexafluoro-foszfát só ebben a fázisban gyakran szilárd maradékként a nyers black mass-ben marad, az illékony komponensek nagy része tisztán visszanyerhető és elkerülhető a HF emisszió is.

A desztilláció után finom aprítással tovább csökkentik a szemcseméretet, amely lehetővé teszi a fő komponensek fizikai-mechanikai eljárástechnikai úton való elválasztását. A finom aprítás során a kalapácsos vagy késes malomban egyszerre ébredő nyíró-, ütő- koptató- és hajlító igénybevétel, amelyek együttes hatására a fóliákról nagy részben lehullik a black mass. Sok esetben a PVDF kötőanyag és egyéb maradék szervesanyag eltávolítása céljából – amivel az aktív elektródanyag teljesebb mértékben le is választható a hordozó fémfoliáról - a finom örlés előtt egy magasabb hőmérsékletű (350-400°C) hőkezelést is alkalmaznak. Ez az eljárás azonban az alkotók egy részének oxidációs és fizikai károsodását is okozhatja.

A ferromágneses acélburkolat darabjait mágneses szeparátorokkal, míg a polimer szeparátorokat és könnyű műanyagokat légosztályozással (air classification) távolítják el. A réz (Cu) és alumínium (Al) áramvezető fóliák szétválasztása sűrűség alapú osztályozással vagy örvényáramú (eddy current) szeparációval történik, kihasználva a fémek eltérő vezetőképességét és tömegét. A folyamat végterméke a finomszemcsés black mass, amely már csak az aktív katódanyagot (Li-fém-oxidok) és az anódgrafitot tartalmazza; ezt szitálással és porszűréssel különítik el a nagyobb fémfrakcióktól, biztosítva a hidrometallurgiai fázis megfelelő alapanyagát.

B) Hidrometallurgia első fő lépése – a kioldás

A kioldási minden hidrometallurgiai folyamat első lépése, amely során az értékes alkotók szelektív szolubilizációja a cél. A black mass esetében a H₂O₂ feladata a nehezen oldható magasabb oxidációs fokozatú ionok megfelelő mértékű redukciója. Ilyen pl. a még alapállapotában is magasabb oxidációs fokozatú átmenetifémet jelentő LiCoO₂ anyagból beoldódó a Co³⁺-nak a Co²⁺-vé történő redukálása. A szakirodalomban publikált fő kutatási irányok a kénsavas kioldással és kisebb mértékben a sósavas kioldással, valamint főleg a LiCoO₂ (LCO) akkumulátorok, mellettük pedig a modern autóiipari NMC akkumulátorok feldolgozásával foglalkoznak. A folyamatokat általánosan is mutatja a LiCoO₂ kioldása kénsavas közegben, ami az alábbi bruttóreakció szerint történik [34] [35]:



A black mass savas rendszerben végzett kioldásának különböző hőmérsékleteken, folyadék/szilárd (F/S – cm³/g) arányok és oldási idők mellett elért Co és Li kioldási jellemzőit jellemzi a 3. táblázat.

3 Táblázat A kioldási eljárások optimális paraméterei. [18] [36] [37] [38] [39] [40] [41]

| LIB típus | Oldószer | T, °C | F/S. arány | Idő, óra | Kihozatal, % |
|-------------|--|-------|------------|----------|------------------------|
| LCO | 2M H ₂ SO ₄ + 2V-% H ₂ O ₂ | 60 | 33 | 2 | Co: 96,3 ; Li: 87,5 |
| LCO | 2M H ₂ SO ₄ +5V-% H ₂ O ₂ | 75 | 100 | 1 | Li: 99,9 ; Co: > 95 |
| LCO | 2M H ₂ SO ₄ +5V-% H ₂ O ₂ | 80 | 50 | 1 | Co: 99; Li: 99 |
| LCO | 2M H ₂ SO ₄ +6V-% H ₂ O ₂ | 60 | 100 | 1 | Co: 98; Li: 97 |
| LCO | 2M H ₂ SO ₄ +8V-% H ₂ O ₂ | 75 | 50 | 1 | Co: 98 |
| NMC | 1M H ₂ SO ₄ +5V-% H ₂ O ₂ | 25 | 50 | 2 | Co, Ni, Mn, Li.>90 |
| NMC | 1M H ₂ SO ₄ | 60 | 20 | 1 | Co,Ni, Mn, Li.>90 |
| NMC,LCO | 1M H ₂ SO ₄ +1V-% H ₂ O ₂ | 40 | 25 | 1 | ~97% Ni, Mn, Co, Li |
| NMC,LCO,LMO | 2,5MH ₂ SO ₄ +5V-% H ₂ O ₂ | 60 | 33 | 1 | >99% Ni, Mn, Co, Li |
| NMC | 2,5MH ₂ SO ₄ +0,8% H ₄ Cl | 80 | 10 | 1 | >97% Ni, Mn, Co, Li |
| LCO,LMO,NMC | 4M HCl | 80 | 50 | 1 | >99% Co, Ni, Mn, Li |
| NMC | 1,75M HCl | 50 | 5 | 2 | 98% Co; >99% Ni,Mn, Li |
| LCO | 2M HCl | 80 | 50 | 1 | >99% Co |

Látható, hogy 2 M H₂SO₄ alkalmazása mellett 60 – 80 °C hőmérsékleten 1-2 óra alatt kioldható a Co, Ni és Mn szinte teljes hányada. A H₂O₂ enyhe redukálószerként történő alkalmazásának az előnye, hogy vízre és oxigénre bomlik, így nem marad vissza kellemetlen melléktermék az oldatban. A H₂O₂ mellett vizsgálták alternatív redukálószerként például a nátrium-biszulfít (NaHSO₃) alkalmazhatóságát is. [42] Ez a kihozatal szempontjából előnyösebb lehet, de oldott maradványt hagy hátra. A kioldási reakció ezzel a redukálószerrel az alábbiak szerinti:



A biszulfít oxidációjával az oldatban Na^+ és SO_4^{2-} disszociált ionokat adó Na_2SO_4 só keletkezik, ami nem ártalmas, de az anyaooldatban dúsulhat egy megengedett mértékig.

A fentiek mellett, szerves redukálószer (glükóz, szukróz és cellulóz) alkalmazását is vizsgálták. [43] A 4. táblázatban láthatók a szerves redukálószerekkel adalékolt kénsavas kioldási eljárások kihozatali jellemzői.

4 táblázat A szerves redukálószerekkel végzett kénsavas kioldási eljárások jellemzői [43]

| Oldószer 3M H_2SO_4 | Hőmérséklet, °C | F/S arány | Idő, h | Kihozatal, % |
|--|--------------------|--------------|-----------|-----------------|
| + 0,4 g/g cellulóz | 95 | 25 | 2 | Co: 54; Li: 100 |
| +0,4g/g szukróz | 95 | 25 | 2 | Co: 95; Li:100 |
| +0,4g/g glükóz | 95 | 25 | 2 | Co:98; Li:96 |

A redukálószerek ebben az esetben aldehidekké, ketonná és karboxil savvá oxidálódnak. Ezek a vegyületek megnevezhetik a későbbi oldatkezelést. Az egyes redukálószerek típusok árai (200 – 350 USD/t) is szempontként szerepelhetnek. Mindent összevetve, a NaHSO_3 tűnik a legelőnyösebb redukálószereknek [44] [45] [46] [47] gyorsaság és vegyszer költség szempontjából, azonban jelentős mértékben növeli a Na_2SO_4 végmaradvány mennyiségét, így inkább a H_2O_2 preferált az ipari alkalmazásban.

A savas kioldással szemben alternatív lehetőség a lúgos-komplexáló kioldás. Ebben az esetben az oldószer ammóniás ammónium-szulfát oldat. A Ni-Co és Li teljes mértékben kioldható, míg a Mn visszatartható a kioldódástól vagy alacsonyabb hőmérsékleten oldva ~ 40%-a vihető oldatba. [48] További lehetőség a Mn oldódásnak visszaszorítása 80°C –on történő kioldással. Ekkor csupán a Mn 1-2 %-a oldódik. A lehetséges ammóniás jellegű oldószerek: 4M NH_3 , 1.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5 M Na_2SO_3 .

C) Hidrometallurgia második fő lépése – az oldatfeldolgozása (tisztítás és kinyerés)

Az eljárás első célja az oldott fémionok egymástól való elválasztása. Ezt célszerűen több lépésben vitelezik ki, először a szennyezőket választják el a fő (Co,Ni, Mn) elemek mellől, utóbbiakat oldatban tartva. Ezután következik a fő elemek elválasztása ionos formában. Fontos azonban tudni, hogy a Co és Ni különválasztása – hasonló tulajdonságaik és kémiai viselkedésük miatt – a hidrometallurgiai iparban az egyik legnehezebb feladat [49].

A hidrolízissel történő oldattisztítás a hidrometallurgiában alapvető technológia, amelyet számos fém előállításánál alkalmaznak [50] [51] [52] [53]. Ennek a műveletnek az alapja a fém-hidroxidok oldhatóságának - vagyis az egyensúlyi fémion koncentrációnak - az oldat pH értéke szerinti változása. A black mass kénsavas oldatának hidrolitikus precipitációval való tisztítását vizsgálták Wang és munkatársai [54]. A NaOH-dal végzett semlegesítés során a Fe-Cu-Al tartalom teljes

eltávolítása egyben magával vonhatja kb. 20% Co; ~23-25% Ni; 15% Mn tartalom kicsapódását is. A Mn-Ni-Co precipitáció a szulfátos rendszerben párhuzamosan hajtható végre. Amennyiben a semlegesítő szer Na_2CO_3 , csupán 20% Ni és 13-15% Co, Mn csapódik ki a szennyezőkkel együttesen. Hasonlóképp, a pH szabályzás mellett végzhető a szulfid precipitáció, noha a Co, Ni és Mn fémeket nem képes elválasztani egymástól, a Fe, Cu és Al szennyezőelemek szelektíven kicsaphatók oldatokból szulfidos formában [55]. A precipitációs technikák leginkább csak a durva oldattisztítási fázisban kerülnek alkalmazásra, amely célja a Co, Ni és Mn elválasztás előtt az egyéb szennyező elemek eltávolítása az oldatból.

A fő elemek elválasztása rendszerint ioncserén alapuló technikákkal történik. A szilárd reagensekkel – műgyantákkal - végzett ioncserés eljárások ismérve a nagy szelektivitás, költséghatékonyság, biztonságos üzemeltethetőség. Ezeket a ioncserélő gyantákat kromatográfias oszlopokba töltve működtetik többciklusú műveletek során. A Co, Ni, Mn, Cu és Fe elválasztására szinte kizárólag kelátképző ioncserélő gyantákat alkalmaznak [56] [57]. Ezek a gyanták eltérő affinitással képeznek kelát-komplexeket a Co(II), Ni(II) és Mn(II) illetve Fe(II), Fe(III), Cu(II) és Al(III) ionokkal. Továbbá, a H^+ ion is nagy affinitást mutat a legtöbb gyanta funkciós csoportjához, így leginkább a megfelelő gyanta megválasztásával és azon belül pH szabályzással befolyásolható a folyamat. Azonban a kis termelékenység és a nagy effluens térfogatok miatt ezeket az eljárásokat ipari szinten egyelőre nem jellemzőek az újrahasznosító technológiákban.

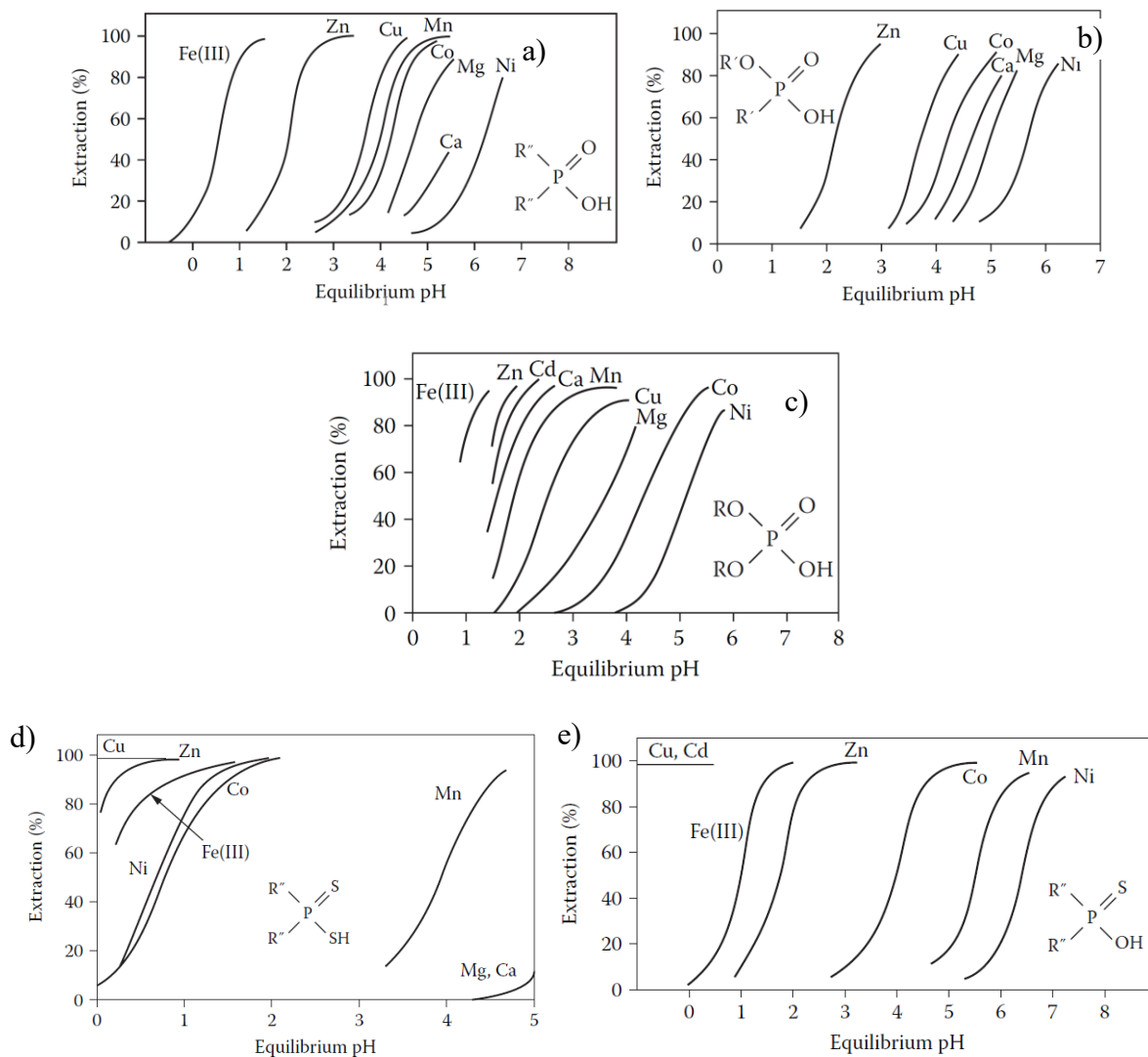
A hidrometallurgiai iparban az oldószeres extrakció az utóbbi 20 – 25 évben egyre inkább dominálja az oldatokban végzett fémelválasztási technológiákat [58]. Az oldószeres extrakció (SX) - megfelelő kivitelezés esetén – praktikus módszer, amivel az elválasztott fémionokat különböző másodlagos vizes oldatokba lehet átvinni. Ehhez szükséges egy szerves fázissal történő közbenső érintkeztetés, ami az egyik fémiont szelektíven és ideiglenesen megköti (extrakció). A visszamaradó vizes oldat – azaz raffinátum - tartalmazza a másik, vagy a többi fémiont. A szerves/vizes elválasztást követően egy megfelelő vizes fázissal (fosztó oldattal) érintkeztetve a pregnáns szerves fázist, a megkötött fémion ebbe az újabb vizes oldatba re-extrahálható. A művelet során a fázisválasztás nehézkes, de – a kevert szakaszos ioncseréhez hasonlóan - nincsenek átmeneti hulladékoldatok. Ugyanakkor az SX üzemek beruházási költsége viszonylag nagy. Az oldatok dúsítására kivitelezhető az eljárás keresztáramban is, de több évtizedes tapasztalat, hogy csupán az ellenáramú munkamód a gazdaságos. [59] [60] Az üzemeltetés fő nehézségét a szerves fázis fokozott tűzveszélyessége és illékonyága okozza.

A folyékony (mobilis) szerves fázist három alapvető anyag alkotja [61] [62]:

1. Extrahálószer: az ioncseréért felelős anyag
2. Hígító: az extrahálószer szerves mátrixa, alifás szénhidrogének
3. Modifikátor: az oldószer és a szerves fázis között folyamatok fizikai feltételeit javítja

Számos extrahálószer létezik, külön – külön más fémion elválasztási célokra kifejlesztve. Ezek között a kelátképző ioncserén és az anioncserén alapuló kategóriák lehetnek elsősorban alkalmasak a Li-ion akkumulátor black mass oldatainak a kezelésére. A Co-Ni-Mn metallurgiában a kelátképző ioncserén alapú extrahálószer, a foszforsav struktúrájú D2EHPA (di-rtil-hexil-foszforsav), a foszforosav alapú PC-88A, Ionquest 801 vagy a hipo-foszforsavas Cyanex 272, 301, 302, az Ionquest 290 és a LIX 272 nevű anyagok az elterjedtek [63]. A Co – Ni elválasztási hatások a foszforsav<foszforosav<hipo-foszforsav struktúrák sora szerint növekszik. Hasonló módon anioncserélő mechanizmussal rendelkezik az ammin-típusú Alamine 336 reagens, amit főleg kloridos oldatokban használnak, és itt a Co-Ni elválasztási fok akár > 4000 is lehet.

A Ni és Co elválasztása az iparban legelterjedtebb szelektív szerves reagenseket alkalmazó oldószeres extrakciós (SX) technikát először 1968-ban vezették be a „Cyanex 272” reagenst használva. Azóta ez az anyag már számos más helyen is használatban van, akár modernebb formájában is (Cyanex 301 és 302). Az oldószeres extrakciót gyakran 4 – 5 különböző műveletben is végzik, mindegyik során más reagensekkel különböző elemeket eltávolítva az oldatból. Sőt például a Ni – Co elválasztás önmagában is több egymás utáni fokozatból áll, melyekben ellenáramban érintkezik a szerves extraháló fázis és a fémtartalmú vizes oldat. A megfelelő kinetikai feltételek biztosítására, az aktív szerves reagenst egy olcsó szerves alifás szénhidrogénben (pl. az EU-ban kedvelt Shellsol D70) oldva hígítják, és egyéb adalékokkal módosítják (emulzió diszpergálás, harmadik fázis képződés gátlása, stb.). Az SX üzemek általában az adott helyen mindig az egyéb fő hidrometallurgiai egységektől távolabb vannak telepítve, ahol a szigorú biztonsági feltételek – jelentős költségráfordítással - teljesíthetők. Az extraháló reagens alapvetően drága, noha a re-extrahálásnál regenerálódik. Valamennyi része azonban veszteségbe megy és a degradációja is felléphet. Érzékeny az oxidációra, ami miatt például a Cyanex 301 alkalmazásakor az oldatban semmilyen oxidálószer nem lehet jelen, így a Fe(III) ionok eltávolításáról is előzőleg gondoskodni kell. Sőt célszerű inert atmoszférában végezni a műveletet a reagens irreverzibilis oxidációjának a minél teljesebb elkerülésére. Az SX műveletek pontos savtartalom beállítást igényelnek, általában a pH 3 – 7 tartományban, ami egyrészt nem könnyű, másrészt pedig a neutralizálás – kicsapás – újra oldás és a pH-szabályozás miatt nagy mennyiségű nátrium vagy ammónium szulfátos hulladék oldat keletkezik, amely tárolása, illetve kezelése nehézkes. A bepárlás, noha szükséges, általában gazdaságtalan, a főleg jellemző nátriumos-szulfát effluens esetében, hiszen ezt a sót már alig használják az iparban. Az SX műveletek velejárója az összetett mechanikai rendszerek meghibásodása, ami a működtetési költségeket általában jelentősen meg tudja növelni. A releváns SX reagensekkel végzett művelet extrakciós izotermái láthatók a 6. ábrán.



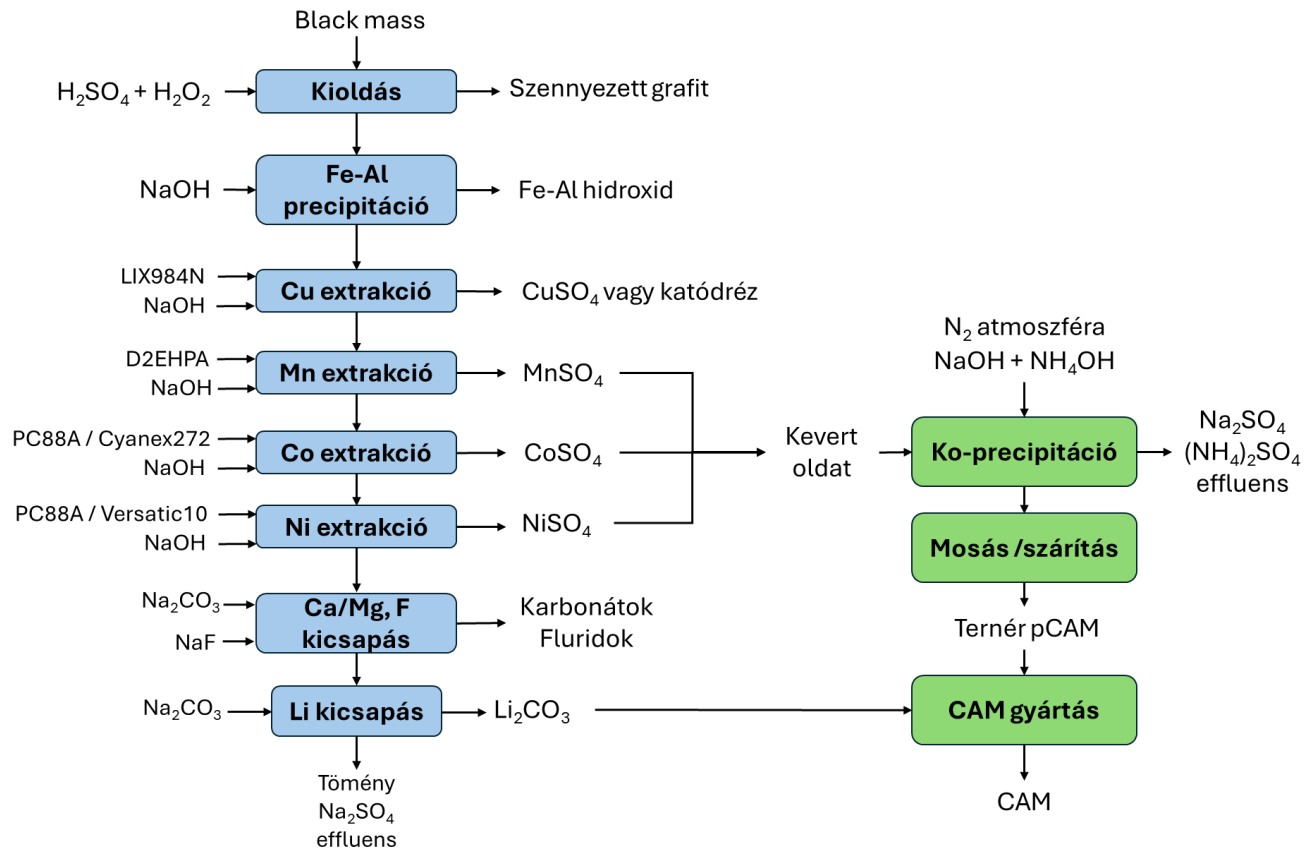
6. ábra Különböző, Co – Ni – Mn elválasztásra alkalmazott extrahálószer extrakciós izotermái: a) -Cyanex 272, b) – Ionquest 801 és c) – D2EHPA, d)-Cyanex 301 és e)- Cyanex 302 [64].

A Cyanex továbbfejlesztett változata a 301 és 302-es típus, ahol a Co – Mn és a Mn – Ni szelektivitás jelentősen jobb [22], sőt enyhén savasabb oldatokban is lehetséges az elválasztás, így kevesebb neutralizáló szer szükséges, tehát a nagy sótartalmú hulladék oldat is kevesebb lesz. Mivel a reagensek az oxidációval szemben nagyon érzékenyek, ezért nemcsak az erősen oxidáló ionokat (pl. Fe^{3+}) kell előzetesen eltávolítani, hanem védőgáz atmoszférában kell végezni az extrakciót. Erre a célra a tradicionális mixer – settler egységek helyett oszlopos eljárást alkalmaznak. A BPC (Bateman Pulsed Column) eljárás pl. a Goro projektben 22 oszloppal dolgozik. Továbbá a ferri- és a kupri – ionokat fokozottan is el kell távolítani az oldatból, mivel ezek irreverzibilisen extrahálódnak és így „megmérgezik” a reagenst. A technológia szerint, Cyanex 301 a Co-ot és Ni-t egyben képes kinyerni a szennyezők mellől, majd a Cyanex 272 képes őket egymás mellől elválasztani. Azonban az utóbbi egy kényesebb művelet. A 6. ábrán látható,

hogy a jó Co kihozatalhoz 10 ~ 15 % Ni extrakció is párosulhat. Ezért a jó elválasztás, valamint a nagy kihozatal érdekében az eljárást több lépésben ellenáramban végzik, és végül általában 98 – 99 % tiszta Co, illetve Ni tartalmú oldatrészeket tudnak előállítani. További hátrányt jelent a Li részleges – noha kismértékű - extrakciója is. Ugyanakkor, a hidrometallurgiában ezek az eljárások már Zn, Cu, Co, Ni kinyerésére üzemi szinten is működnek. [65] Mivel az ioncsere egy pH függő folyamat, az extrakció nagyon pontos pH kontrollt igényel. Továbbá a hatékonyságot növeli – noha nem minden esetben alkalmazható - az extrahálószer elszappanosítása. Az elszappanosítás során az extrahálószer részlegesen a nátrium sójává alakítják például a Cyanex 272-t Na-Cyanex 272-vé, ami szintén oldható a hígítószerben. A szappanosítással kombinált pH szabályozás hátránya az extrahálószer megnövekedett oldhatósága a vizes fázisban.

Noha mindegyik reagens képes viszonylag jó szelektivitással elválasztani a Co -ot és a Ni-t, a nyugati világ Co termelésének ~ 50%-a a Cyanex 272 reagenssel történik. Azonban a Cyanex szabadalma már lejárt, ezért más cégek is elkezdtek hasonló reagenst gyártani, ennek eredménye az Ionquest. A legkisebb szelektivitással rendelkezik a D2EHPA, ez a legrégebb óta használt reagens, de még ma is alkalmazzák. Nincs bevett séma, amelyet minden üzem követ, sokkal inkább esetenként változik az oldószeres extrakciós lépések száma és az alkalmazott savas és neutrális reagens koncentrációja és típusa, függően attól, hogy az adott oldat milyen koncentrációban tartalmazza az adott fémionokat. A DON eljárás során a Co-ot négy ellenáramú lépésben extrahálják majd telített szerves fázist híg kénsavval 5 lépésben mossák a ko-extrahált szennyezők eltávolítása érdekében, ezt követi a Co töményebb kénsavval való re-extrakciója így 130 g/dm³ Ni, 0.01 g/ dm³ Co tartalmú raffinátumot és 110 g/ dm³ Co és 0.02g/ dm³ összetételű fosztóoldatot kapnak. A Fe és Zn szennyezők a szerves fázisból 200 g/ dm³ (~2 M) kénsavval akár egy lépésben foszthatók. A Cyanex hatékonyságát jelzi az is, hogy ~ 11 lépésben lehetséges a nagyfokú elválasztás, szemben a D2EHPA-val amihez 19 lépés kell.

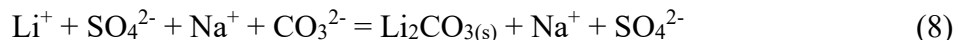
Az 7.ábrán látható a Li-ion akkumulátor feldolgozásra jelenleg használt technológiák általános folyamatábrája.



7.ábra Az NMC típusú modern Li-ion akkumulátor hulladékanyagból származó black mass koncentrátum hidrometallurgiai feldolgozásának általános folyamatábrája.[65] [66]

A blackmass redukáló kénsavas oldása után az Al- és Fe-szennyezőket hidrolitikus precipitációval választják le az oldatból, míg a réz oldószeres extrakcióval vonják ki. Ehhez hidroxid-oxim típusú LIX984N (50%-50% aldoxim-ketoxim keverék) reagenst használnak az egyszerű petróleum helyett Escaid 110 mátrixban oldva, amely már erősen savas (pH 1,5–2,5) közegben is hatékonyan köti a réz modifikátor adalékok nélkül. A reagens savas fosztása után kapott tömény oldatból katódos redukcióval vagy kikristályosítással nyerik vissza a tiszta réz. Ezt követően pH 2,5–3 között extrahálják a mangánt Shellsol D70-ben oldott D2EHPA (di-2-etilhexil-foszforsav) reagenssel, majd a fosztás után tömény $MnSO_4$ -oldatot vagy sót kapnak. A kobalt extrakciója a foszforsavas PC88A vagy a foszfinsavas Cyanex 272 reagensekkel történik, amit Shellsol D80-ban feloldva pH 5 körüli értéken alkalmaznak. Ezt követi a nikkelt kinyerése karbonsavval (pl. Versatic10, neodekánsavval) pH 6 értéken. A Co és a Ni extrakciója során a szerves fázis minden esetben tartalmaz 5-10 % TBP vagy izodekanol modifikátort is. A lítium kinyerése előtt a Ca, Mg szennyezőket karbonát és fluorid formában csapják ki. A Li kinyerése az oldatból legelőnyösebben CO_3^{2-} ionoknak az oldatba vezetésével érhető el. A legolcsóbb forrás a $CaCO_3$, azonban ez a

vegyület semleges és lúgos pH tartományban nagyon kis mértékben oldható, ezért Na₂CO₃-ot alkalmaznak. [36] [67] [68] [69]. Az eljárás az alábbi egyenletekkel jellemezhető:



A Li₂CO₃ azonban egy vízben közepesen oldódó só, továbbá az oldhatósága a hőmérséklet növekedésével – rendhagyó módon - csökken. Ezért a kicsapás 95°C-on végzik. Ehhez az oldat Li tartalmát dúsítani kell, ami az oldat bepárlásával érhető el. A végoldatban ennek megfelelően ~ 60g/dm³ mindenképpen visszamarad. Ráadásul az oldat Na₂SO₄ koncentrációja ebben a stádiumban már jelentős. Azonban túlhűtéssel kikristályosítható majd ismételt forralással megint kinyerhető a Li egy része. Így a hűtés-fűtés ciklusokat váltogatva nyerhető vissza a Li. Az ismertett technológiák egyik legnagyobb hátránya azonban a rendkívül nagy mennyiségű Na₂SO₄ oldat vagy só keletkezése. A keletkező szulfátos hulladék mennyiségének csökkentése és a Li kinyerés hatékonyabbá tétele okán az utóbbi 3 – 5 évben a kutatások élvonalába került a „Li first” elv, azaz a Li szelektív és elsődleges kioldása, mielőtt a black mass egyéb alkotóit szolubilizálnák. Az első kutatások főleg a különféle szerves savakkal (oxálsav, hangyasav stb.) történő szelektív Li-kioldásra fókuszáltak [70] [71] [72]. Ezek hátránya a drága és nagy reagens igény, a kis szelektivitás és a kapott szerves vegyületek kis kompatibilitása a további hidrometallurgiai műveletekkel. A legfrissebb (2026) kutatások már inkább a szulfatizáló pörkölés [73] utáni alkálikus kioldást vagy a black mass pirolízisét (500 – 550°C) vizsgálják, ami lehetővé teszi a Li vizes kioldását [70] [74]. Ezek azonban még viszonylag újszerű eljárások, amelyek optimalizálása és további vizsgálata napjaink egyik aktuális kutatási feladata.

A hidrometallurgiai feldolgozás során kinyert tiszta Co-, Ni-, és Mn-szulfát oldatokat a kívánt katódkémiának megfelelő sztöchiometrikus arányban elegyítik, majd a prekursor anyag (pCAM) hidrolitikus kicsapását nitrogén atmoszférában, 50–60 °C-os hőmérsékleten végzik. A folyamat során a pH-értéket szigorúan a 10,5–12,0 tartományban tartják, miközben a keverési sebesség precíz kontrolljával szabályozzák a szemcsék végső méretét. A nitrogén atmoszféra fenntartása alapvető jelentőségű a kobalt és a mangán nemkívánatos oxidációjának megakadályozása érdekében. Fontos továbbá a technológia egyik legkritikusabb eleme az ammónia-adagolás: ammin komplexek képzésével ideiglenesen megköti a fémionokat, és csak kontrollált módon, fokozatosan engedi át őket a hidroxidionoknak. Ez a lassított reakciósebesség teszi lehetővé a szabályos gömb alakú, rendkívül tömör szerkezetű részecskék növekedését. Ebben a rendszerben az NH₄OH tehát nem közvetlen lecsapó reagensként, hanem morfológiai szabályozóként funkcionál, míg a tényleges szilárd fázis kiválását a NaOH adagolása váltja ki. A kapott ternér pCAM anyagot végül lítium-sóval homogenizálják, majd oxidatív kalcinálással hozzák létre a végleges, komplex Li-Ni-Co-Mn-oxid szerkezetet, amely maga a katód aktív anyaga (CAM).

A 7. ábrán szemléltetett eljárás 1 kg black mass feldolgozására vetítve 1,8 – 2,5 kg Na₂SO₄ képzésével jár ami 7 – 10 liter oldatot jelent.

5. A „knowledge gap” meghatározása és célkitűzés

A lítium-ion akkumulátorok (LIB) újrahasznosításának jelenlegi irányzata szerint a black mass teljes és tiszta termékeket eredményező feldolgozását jelentő hidrometallurgiai eljárások preferáltak a pirometallurgiával szemben, ami önmagában csak ötvözet formájában tudná az értékes fémeket kinyerni, míg a Li alapvetően elsalakulna az átmenetifémek egy részével együtt. A hidrometallurgia alacsonyabb fajlagos energiaigénye, moduláris skálázhatósága és a nyersanyag-összetétellel szembeni rugalmassága további jelentős gyakorlati előny. Ugyanakkor a jelenlegi technológiai paletta több kritikus hiányossággal küzd, amelyeket az itt bemutatott kutatás célzott áthidalni.

1.) A kioldóközeg optimalizálása: sósav ill. kénsav

Bár az ipari gyakorlatban a kénsavas kioldás a legelterjedtebb, ez jelentős mennyiségű, kis piaci értékű – sőt gyakran veszélyes hulladék státuszú - nátrium-szulfát melléktermék keletkezésével jár.

Hiányosság és újszerűség: Kevés kutatás fókuszál a sósavas közeg szofisztikált kiaknázására, holott a kioldási folyamat hatékonyabbá tehető, valamint a kloridion-koncentráció szabályozásával szabályozhatóan stabil kloro-komplexek alakíthatók ki, amelyek alapvetően megváltoztatják az ionelválasztás szelektivitását. Ilyen alapon anioncserés oldattisztítás is lehetővé válik. Továbbá, a sósav termikus regenerálhatósága és kalcium-bázisú semlegesítő vagy oxidáló reagensek alkalmazásával CaCl_2 értékes melléktermékként való kinyerése olyan cirkuláris gazdasági előny, amelynek rendszerszintű vizsgálata eddig elmaradt.

2.) A szelektív lítium-visszanyerés (Li-first)

A lítium elsődleges kinyerése a black mass pirolízise után kritikus lépés a hatékonyság növelésében.

- **Hiányosság és újszerűség:** A szakirodalom jelenleg főként az alacsony hőmérsékletű termikus előkezelésekre fókuszál, amelyek célja a Li vízoldhatóvá tétele. Hiányoznak azonban az átfogó, tág hőmérsékleti tartományt lefedő tanulmányok, amelyek a redukációs folyamatokat egészében vizsgálják. A kutatás kiterjeszti a vizsgálatokat a magasabb hőmérsékletű tartományokra, feltérképezve a fázisátalakulások termodinamikai határait és azok hatását a későbbi kioldási hatékonyságra.

3.) *Innovatív ionelválasztás: Anioncsere kevert reaktorban*

Az átmenetifémek (Ni, Co, Mn) elválasztására jelenleg az oldószeres extrakció (SX) a szokásos eljárás, amely azonban számos környezeti és gazdasági kockázatot hordoz (tűzveszély, toxicitás, drága reagensek).

- **Hiányosság és újszerűség:** Az anioncsérés gyanták alkalmazása LIB-rendszerekben, különösen sósavas közegben, kevésbé kutatott terület. Ezen belül is hiányzik a technológiai összehasonlítás a hagyományos oszlopos kromatográfia és a kevert reaktoros szakaszos (batch) extrakció között. A kutatás újszerűsége a gyanta-alapú szilárd fázisú extrakció alkalmazása közvetlenül a kevert oldatokban. Ez a módszer kiküszöböli az SX hátrányait: a gyanták hosszú élettartamúak, nem illékonyak, és egyszerű durva fizikai szűréssel elválaszthatók, ami jelentősen csökkenti a műveleti költségeket és a környezeti lábnyomot.

4.) *Szelektív kobalt-kinyerő elektrolízis kloridos közegben*

- **Hiányosság és újszerűség:** A jelenlegi technológiák szinte kizárólag szulfátos só formájában nyerik ki az értékes fémeket. A fémes termék kinyerése elektrolízissel nem jellemző törekvés a LIB hulladék feldolgozásánál. A kloridos közegből történő elektrolitos fémelválasztás paraméterezése – különös tekintettel a mellékreakciók gátlására és a tiszta fémkatód kinyerésére – hiányos a kutatásokban. Fontos fejlesztés a nagy tisztaságú kobalt közvetlen kinyerése oldahatatlan anódos elektrolízissel (electrowinning) eljárással, az anódfolyamatok optimalizálásával és a kloridos mátrix kihasználásával.

Célkitűzés:

A kutatás elsődleges célja egy olyan innovatív hidro-elektrometallurgiai eljárás kifejlesztése, amely kiküszöböli a nehezen hasznosítható, veszélyes hulladékáramok keletkezését, és a klasszikus oldószeres extrakciós (SX) eljárásoknál fenntarthatóbb, környezetbarátabb reagensekkel dolgozik. A munka középpontjában egy olyan integrált folyamatmodell kialakítása áll, amely a szelektív kioldás, az oldattisztítás és a fémkinyerés egységeit egyensúlyi, zárt rendszerbe szervezi. A technológia kulcseleme a sósav-regeneráláson és a reagens-recirkuláción alapuló körfolyamat, amely biztosítja az anyagmérlegek záródását, miközben minimalizálja a külső vegyszerigényt és a környezeti terhelést. Ezen önfenntartó rendszer kidolgozása tudományos alapú választ ad a modern akkumulátor-újrahasznosítás hatékonysági és ökológiai kihívásaira.

6. A kísérleti eljárás leírása

Alapanyagok előkészítése és mintavételezés

A kísérleti munkához felhasznált, hulladék lítium-ion akkumulátorokat a Metal Waste Solution Kft. (Miskolc) biztosította. A kémiai összetétel heterogenitásának jelentős csökkentése érdekében egy 70 kg-os reprezentatív mintát vettem, amelyet nyolc különféle típusú akkumulátorra válogattam szét. A biztonságos mechanikai feldolgozás alapfeltétele a cellák előzetes lemerítése, amire egyedi galvanikus kisütést alkalmaztam. A cellák ohmikus ellenállásokon keresztül történő lemerítése (kb. 2.5 V értékig) során a tárolt elektromos energia hővé alakult, minimalizálva a későbbi termikus megfűtás kockázatát. A mechanikai előkészítés során a lemerített cellák manuális szétbontása után az aktív anyagokat tartalmazó frakciókat vákuum-indukciós kemencében (Indutherm MC 100) hőkezelttem majd késes malomban való aprítás következett 0,5 cm-es szitabetét alkalmazásával. Az értékes fémtartalmú por, azaz a black mass kinyerése, valamint annak egyéb szerkezeti elemektől (áramgyűjtő fóliák, szeparátor-polimerek) való elkülönítése fracionált szitálással valósult meg 1 mm-es szemcseméret-határ alatti elválasztással.

A kémiai metallurgiai kísérletekhez szükséges, kontrollált összetételű, úgynevezett „tisza” black mass előállításához csak hordozható eszközök akkumulátorait használtam fel. Ebben a folyamatban egy 20 kg-os mintát alkalmaztam, amelyet a biztonságos kezelhetőség érdekében 3 órán keresztül nátrium-karbonát oldatban merítettem le. Az aprítási folyamatot egy két-tengelyű forgótárcsás nyíró aprítógéppel végeztem el majd egy 15 perces 250 °C-on történő hőkezelést alkalmaztam a szerves komponensek elbontására. A végterméket a szitálást (1 mm alatti leválasztás) követően intenzív keveréssel homogenizáltam, biztosítva a mérési sorozatok reprodukálhatóságát és az analitikai vizsgálatok megbízhatóságát.

Elemanalitikai vizsgálatok

A black mass pontos elemi összetételének meghatározása forró savas feltárással történt. A minták feloldása 6 M koncentrációjú sósav és 3 térfogatszázalékos hidrogén-peroxid oldat alkalmazásával valósult meg. A feltárási paraméterek: 2 óra oldási idő, 350 r.p.m. keverési intenzitás, 80 °C, L/S = 10 cm³/g (folyékony/szilárd) arány mellett. A szilárd maradék elválasztása vákuumszűréssel történt.

Az oldat összetételének (Li, Ni, Co, Mn, Cu, Fe, Al, Zn, P, S koncentrációknak) és a disszertációban bemutatott minden elemanalitikai méréshez az alábbi műszerek kerültek alkalmazásra:

- **AAS:** PerkinElmer PinAAcle 900 és Varian SpectrAA 300-as atomabszorpciós spektrométerek (metal Waste Solution Kft, illetve a Miskolci Egyetem Fémkinyerési és Öntészeti Intézete) a kioldási, precipitációs és ioncserés kísérletek analitikai méréseire. Ezeket személyesen végeztem.

- **ICP-OES:** Perkin Elmer AVIO 200 készülék, a kiválasztott akkumulátorok összetételi vizsgálatára a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. eszközeivel végzett kontrollmérések. Így került meghatározásra S és P tartalom.
- **EDXRF:** NEX QC QuantEZ energia-diszperzív röntgenfluoreszcens spektrométer : a black mass és az akkumulátor típusok azonosítása, szűrési maradékok szilárd fázisú elemzése, valamint oldatok, iszapok és a kinyert termékek analízise céljára. Ezeket a méréseket is személyesen végeztem el.
- **Vízoldható fluor:** A black mass frakcióból 2g minta került bemérésre majd 200 cm³ desztillált vízzel 120 percen keresztül polietilén pohárban volt keverve a minta. Ezután vákuum-szűrővel lett elválasztva az oldat majd 250 cm³ polietilén lombikba jelre töltve. A szelektív F elektróddal ellátott pH mérő készülék (Orion Star A214) NaF oldat és TISAB ionerősség puffer oldattal 1:1 arányban keverve került kalibrálásra. A 250 cm³ oldatból 10 cm³ alliquot kerül kivételre és ehhez 10 cm³ TISAB oldat került hozzáadásra. Ezeket a méréseket is személyesen végeztem el.
- **Kloridion koncentráció:** Volhard-féle argentometriás titrálás. Ezeket a méréseket is végeztem el.

A karbon koncentráció a savas feltárás utáni fémeket már nem tartalmazó maradvány tömegének mérésével került meghatározásra.

Karbotermikus kezelés:

A karbotermikus redukciós kísérletek során 25 g black mass mintát kezeltem ellenállásfűtésű kemencében, korund tégelyt használva. A folyamat alatt a gázcserét és a levegő folyamatos beáramlását a tégely fedelén kialakított nyílás biztosította. A reakciót követő tömegváltozás pontos meghatározása érdekében a bemenő és kijövő anyagáramok tömegét kalibrált analitikai mérleggel regisztráltam. Az anyag minden esetben a célhőmérsékletre előmelegített reakciótérbe lett beadva. A redukált anyag elemi fémkoncentrációját gázbürettás módszerrel mértem, ehhez 0.5 g black masst 250 cm³ 2 M H₂SO₄ és 0,2 M NaCl oldattal kevertem 35°C-on és a zárt rendszerben keletkező H₂ térfogatából számoltam vissza a fémkoncentrációkat.

Kioldási és precipitációs kísérletek

A karbotermikus redukció hatásfokának, valamint a lítium-felszabadítás mértékének meghatározása érdekében vizes kioldási kísérleteket végeztem. A redukciós folyamatból származó teljes oldási maradványt 100 cm³ desztillált vízben szuszpendáltam. A kioldást 50 °C-on, egy órán keresztül tartó intenzív keveréssel valósítottam meg, biztosítva a fázisok közötti megfelelő érintkezést és a könnyen oldható komponensek (Li₂O és Li₂CO₃) hatékony oldódását. A reakcióidő letelte után a szilárd maradékot és a lítiumtartalmú vizes fázist vákuumszűrővel választottam el egymástól. A kapott szűrletet a további analitikai mérésekig stabilizáltam, míg a szilárd fázist a sósavas kioldási kísérletekhez készítettem elő.

A hidrometallurgiai savas kioldási kinetikai vizsgálatokat 50 g black mass mintán, 500 cm³ oldószer alkalmazásával (L/S arány = 10) került végrehajtásra. A folyamatos keverés és hőmérséklet-szabályozás biztosítása IKA C-MAG HS típusú fűthető mágneses keverővel történt (350 r.p.m., különböző hőmérséklet). A kinyert oldatok vákuumszűrését követően, háromszori desztillált vizes mosást is végeztem a veszteségek minimalizálása érdekében. A precipitációs (csapadékképzési) vizsgálatokhoz 250–500 cm³ oldat került felhasználásra fűthető reakcióedényben. Az oxidáló és semlegesítő reagensek adagolása precíziós bürettákból történt. A pH-érték monitorozása Orion Star A214 típusú pH-mérővel és kombinált elektróddal valósult meg.

Ionelválasztási technológia

Egyensúlyi (Batch) vizsgálatok: 30 cm³ gyanta és 100 cm³ oldat érintkeztetése történt 2 órán keresztül folyamatos keverés mellett. Az extrakciós hatékonyság számítása a bemenő és kilépő fémkoncentrációk AAS-analitikai mérése alapján valósult meg. A lehető legpontosabb anioncserés (AIEX) megoszlási eredmények érdekében 6 azonos funkcionalitású, de eltérő márkájú gyanta került felhasználásra, külön-külön meghatározva a megoszlási hányadosokat azonos körülmények mellett. Az alábbi gyantákkal történtek vizsgálatok: Varian AT-660, Purolite A400, Amberlite HPR4200 Cl, Lewatit MonoPlus M500, Mitsubitchi Relite A3, és Dowex 1X8. Az ioncserés elválasztási kísérletek kétféle elrendezésben kerültek vizsgálatra: Kromatográfias oszlopos elrendezés: 2,5 cm belső átmérőjű üveg kromatográfias oszlopok alkalmazására került sor, 120 cm³ Varion AT-660 típusú anioncserelő gyantával töltve. Az oldat áramlási sebességének szabályozása teflon tűszeleppel, illetve perisztaltikus pumpával történt. Amennyiben a szobahőmérséklettől eltérő körülmények vizsgálata volt a cél, az oszlopok fűtése egyedileg fejlesztett, Kevlar szövetbe ágyazott kantál ellenálláshuzallal valósult meg. A kevert reaktoros extrakciós vizsgálatok pedig üveg főzőpoharakban mágneses keveréssel lettek kivitelezve.

Elektrometallurgiai kinyerés és felületanalitika

Az elektrolízises fémkinyerési vizsgálatok 100 cm³ elektrolitot befogadó, osztatlan üvegcellákban valósultak meg. Anódként MMO (Mixed Metal Oxide) típusú DSA (Dimensionally Stable Anode) anyag, katódként pedig rézlemez került alkalmazásra. Az elektrokémiai folyamat során a katód aktív felülete 20x20 mm-re volt korlátozva. A fennmaradó felületrészek lakkal történő maszkolása révén a pontos geometriai áramsűrűség biztosítása volt a cél. Az elektromos áramellátást és a paraméterek szabályozását egy Stamos S-LS-59 típusú, számítógép-vezérelt tápegység biztosította. A leválasztási folyamat során a katód- és anódpotenciálok monitorozása kalomel referenciaelektróddal történt, az adatok rögzítése pedig egy Voltcraft VC-7055BT típusú asztali digitális multiméterrel valósult meg. A kialakult felületi struktúrák elemzése optikai mikroszkóppal, valamint a Miskolci Egyetem Fémteni Intézetében végzett pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek segítségével történt. A folyamat elektrokémiai hatékonyságának jellemzésére az áramhatásfok szolgált, amely az elektrolit fémkoncentrációjának időbeli változása, illetve a mért leválasztott tömeg és a Faraday-törvény alapján számított elméleti érték arányaként került meghatározásra.

7. E-hulladék anyagáramból származó akkumulátorok black mass frakcióinak komplex elemanalitikai vizsgálata

A cellatípusok fizikai szeparációja után reprezentatív mintákon végzett mechanikai megbontás és energiadisziperzív röntgenfluoreszcens (EDXRF) spektroszkópiás analízis követett a domináns katódkémiák – úgy mint LCO, NMC, LFP és LMO – pontos beazonosítása céljából. A feldolgozás előtt a cellák elektromos deaktiválását - a 8. ábrán látható módon - külső ohmos ellenállások alkalmazásával hajtottam végre a reziduális energia kontrollált elfogyasztása érdekében. A kisütést csak 2.5V cellapotenciálra folytattam, hiszen ekkor már megbontás után sem volt tapasztalható tűzveszélyes reakció.



8.ábra A típusonként szétszedett Li-ion akkumulátorok kisütése ohmikus ellenállások alkalmazásával.

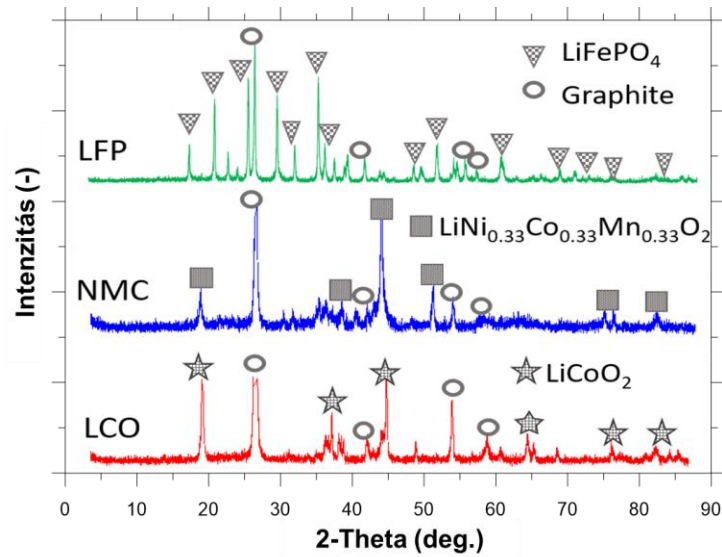
A biztonságos szintre merített és megbontott cellák vákuum-indukciós kemencében végzett termikus előkezelése két jól elkülöníthető fázisban történt: elsőként 80 és 150 °C közötti tartományban 15 perces hőkezeléssel biztosítottam az illékony elektrolit-komponensek eltávolítását, majd a hőmérsékletet 300 °C fölé emelve a poli-vinilidén-fluorid (PVDF) kötőanyag termikus degradációja volt a cél. Ez utóbbi folyamat kulcsfontosságú a hidrometallurgiai kinyerés szempontjából, ugyanis a polimer láncok károsodása lehetővé teszi az aktív katódanyag hatékony leválását az alumínium áramvezető kollektorfóliáról. Ezzel az eljárással a hidrometallurgiai feldolgozás számára viszonylag kis szennyezőtartalmú koncentrátum nyerhető. A black mass anyagok elemanalitikai eredményeit mutatja az 5. táblázat.

A kinyert black mass frakciók analitikai jellemzése során alkalmazott AAS, ICP-OES és EDXRF módszerek rávilágítottak az egyes eszközcsoportok közötti jelentős kémiai eltérésekre. Látható az anyagmérleg 70 – 80% közötti kumulált értéke, a fennmaradó hányad valószínűleg oxigén. Míg a mobilkommunikációs eszközök (pl. Samsung, iPhone) esetében 26,4% és 31,2% közötti kobalt-koncentrációk mérhetők addig az elektromos kéziszerszámok és e-bike-ok nikkeldomináns (18,9–22,2% Ni) összetételt mutattak.

5. táblázat Különféle Li-ion akkumulátorokból kinyert black mass frakciók elemi összetételei

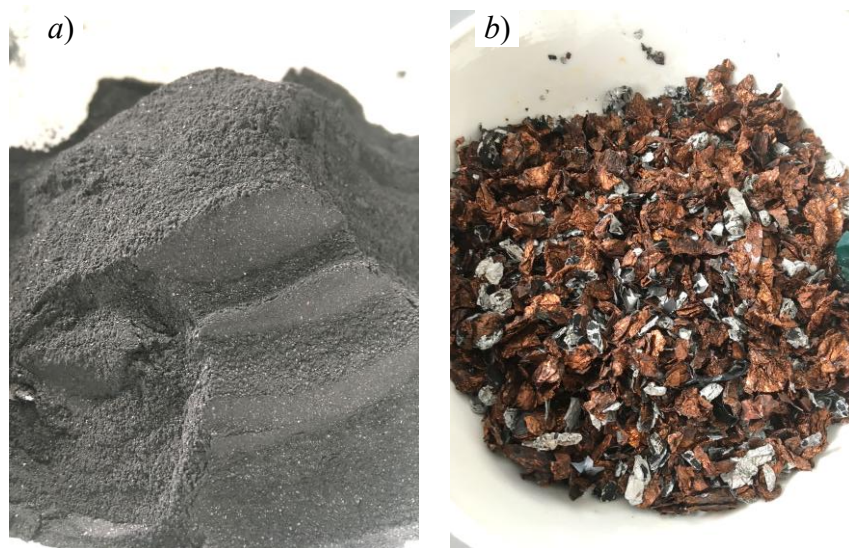
| Elem | Samsung mobil (2,96 Wh) | Samsung mobil (7,22 Wh) | HPSS03 XL | Ronda IFR 18650 | HP CC06-6360b | Makota JK8/5SJF 21E | E-bike | Bosch power tool | Iphone 15 |
|----------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----------------|---------------|---------------------|------------|------------------|---------------|
| Li | 3,17 | 2,98 | 3,28 | 2,34 | 2,99 | 3,05 | 3,8 | 2,94 | 2,77 |
| Co | 26,44 | 4,00 | 31,15 | 0,01 | 4,89 | 0,03 | 2,98 | 8,85 | 28,15 |
| Mn | 0,12 | 17,37 | 0,21 | 0,26 | 6,32 | 31,15 | 1,99 | 5,98 | 0,03 |
| Ni | 0,22 | 9,63 | 0,09 | 0,01 | 19,79 | 0,13 | 22,15 | 18,85 | 0,12 |
| C | 43,18 | 38,58 | 40,15 | 35,15 | 46,15 | 32,25 | 43,35 | 34,58 | 39,58 |
| Cu | 1,15 | 1,98 | 2,22 | 0,21 | 0,68 | 1,03 | 1,15 | 2,25 | 0,16 |
| Al | 1,02 | 0,67 | 1,39 | 3,11 | 1,03 | 2,31 | 3,38 | 2,01 | 0,35 |
| Fe | 0,21 | 0,11 | 0,35 | 18,98 | 0,06 | 0,36 | 0,21 | 0,36 | 0,03 |
| Zn | 0,06 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | <0,01 | 0,00 |
| Sn | 0,01 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| P | 0,12 | 0,27 | 0,21 | 11,15 | 0,10 | 0,12 | 0,30 | | |
| S | 0,09 | 0,11 | 0,09 | 0,21 | 0,06 | 0,41 | 0,00 | | |
| F | 1,12 | 0,09 | 0,85 | 0,16 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | | |
| Nb | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 (EDXRF) | 0,51 (EDXRF) |
| Σ | 73,74 | 72,83 | 76,75 | 69,41 | 79,20 | 67,92 | 75,66 | 72,88 | 68,41 |
| Típus | LCO | NMC-Mn dús | LCO | LFP-Nb dópolt | NMC-Ni dús | LMO | NMC-Ni dús | NMC-Ni dús | LCO-Nb dópolt |

Érdekes – noha a jelen fókuszon kívüli - megfigyelés a modern cellákban (pl. iPhone 15) detektált niobium (0,51% Nb) jelenléte, amely a kristályszerkezet stabilitását fokozó dópólásra utal [75] [76] [77]. A meglehetősen kis koncentrációban jelen lévő Sn leginkább az akkumulátorok forrasz anyagából származhat, míg a Zn a sárgaréz szerkezeti elemekből ered. A röntgendiffrakciós (9. ábra) vizsgálatok megerősítették ezeket a megfigyeléseket, egyértelműen azonosítva a LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x, \text{Mn}_y, \text{Co}_z)\text{O}_2$ és LiFePO_4 fázisokat a grafit mellett. Tömegarányosan az NMC típusú akkumulátorok a teljes 70 kg-os minta 68,15%-át képezték, míg az LCO típus 22,12% az LFP 5,87%-ot adták. A maradék 3,86% hányad LMO típus volt. Így látható, hogy már a hordozható eszköz anyagáramban is az NMC típus kezd dominálni, noha továbbra is stabilan jelen van az LCO típus.



9.ábra Az LFP, NMC és LCO típusú black mass minták XRD spektrumai.

A hidrometallurgiai folyamatok optimalizálásához egy nagy mennyiségű, reprezentatív elegyet állítottam elő, amely 75% NMC, 20% LCO és 2% LFP típusú cellák aprításából származott. A black mass és az elválasztott kollektorfólia frakciókat mutatja a 10. ábra. Az így kapott bulk black mass összetétele (Ni: 19,5%, Co: 8,98%, Mn: 7,12%) igazolja, hogy a lakossági hulladékáram jelentős mennyiségű kritikus nyersanyagot tartalmaz. Ugyanakkor a mért fluorid-tartalom (0,31% F) és az anód kollektorfóliájából származó réz-szennyező (0,99% Cu) jelenléte speciális tisztítási lépéseket tesz szükségessé a későbbi hidrometallurgiai folyamatok előtt, illetve azok során. A kapott adatok alapján a vizsgált hulladék-anyagáram technológiai szempontból értékes, a black mass összetétele pedig kedvező kiindulási alapot biztosít a fémkinyeréshez.



10.ábra A black mass (a) és a tisztán elválasztott kollektor fólia (b) frakciók.

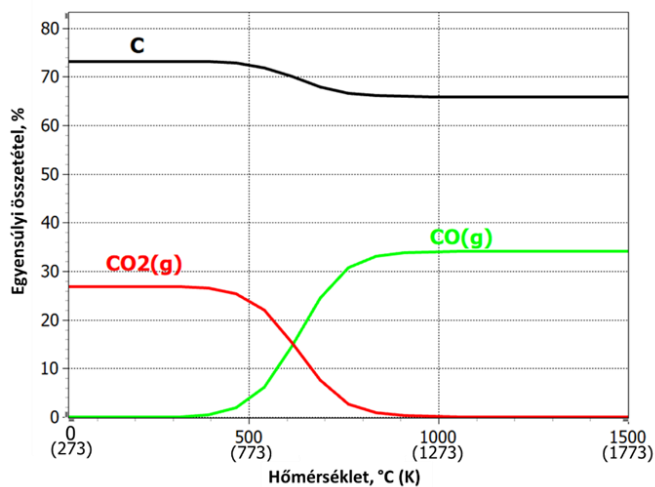
8. A black mass karbotermikus redukáló pörkölése

A black mass redukáló pörkölése egyrészt a lítium felszabadítását és szelektív kioldhatóságát célozza, másrészt a hulladékban eleve jelen lévő karbontartalom hatékony hasznosítását a folyamat során. A Li-ion akkumulátorok feldolgozásából származó black mass az átmenetifémeket (Co, Ni, Mn) döntően magas (tetra- és trivalens) oxidációs állapottal komplex oxidok formájában tartalmazza, mint amilyen a LiCoO_2 vagy a $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, amelyek az alábbi típusú reakciók alapján keletkeznek:



Ezen fázisok stabilitását az adja, hogy a bázikus jellegű Li_2O stabil vegyületet alkot savas karakterű magasabb rendű fémoxidokkal (Co_2O_3 , NiO_2 , MnO_2). Ezzel szemben az átmenetifémek divalens oxidjai (CoO , NiO , MnO) a Li_2O -hoz hasonlóan bázikus tulajdonságúak, így ezen az oxidációs szinten a komplex kristályszerkezetek termodinamikailag instabillá válnak és feltételezhetően szétesnek. A redukció eredményeként keletkező Li_2O vízzel könnyen kioldható LiOH oldatot képez, míg a visszamaradó divalens fémoxidok pedig híg savas közegben jól oldhatók, jelentősen csökkentve a későbbi hidrometallurgiai lépések vegyszerigényét.

A rendszer redukáló erejét a black mass-ben található grafit biztosítja, amelynek hatásmechanizmusát elsősorban az indirekt, gázfázisú redukció (CO) határozza meg. A folyamat termodinamikai hajtóerejét a Boudouard-reakció ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$) szabályozza, amely során a szilárd szén képes a CO_2 -ot folyamatosan redukatív CO -dá alakítani. Ahogy azt a HSC Chemistry szoftverrel végzett szimuláció eredménye a 11. ábrán szemlélteti, a CO parciális nyomása $600\text{ }^\circ\text{C}$ felett válik dominánssá, ami kijelöli a hatékony karbotermikus kezelés alsó hőmérsékleti határát. A fémoxidok redukciója során a komplex NMC-oxidok először divalens oxidokra bomlanak, miközben Li_2O és CO_2 is keletkezik.

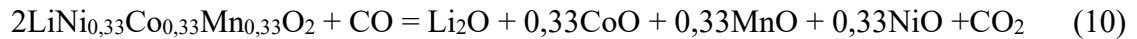


11. ábra A C-O rendszerben kialakuló egyensúlyi összetétel változása a hőmérséklettel.

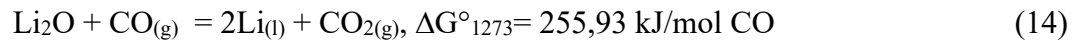
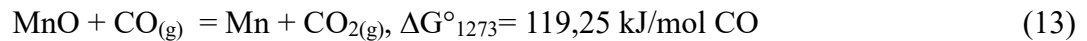
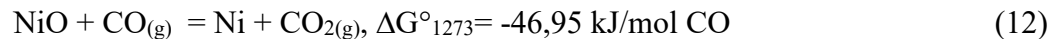
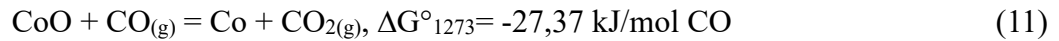
Ezt követően a divalens oxidok tovább redukálódhatnak fémes állapotig: a CoO és NiO redukciója 1273 K-en negatív standard szabadentalpia-változással (ΔG°) jellemezhető, tehát még normál állapotban is termodinamikailag kedvezményezett folyamat. Ezzel szemben a MnO és különösen a Li₂O fémmé alakítása ezen a hőmérsékleten erősen pozitív ΔG° értékeket mutat. A normál állapotra vonatkozó szabadentalpia-változások különbsége e két csoportba tartozó fém-oxidok redukálhatósága között jelentős különbséget mutat.

A black mass-ben található oxidok redukciója az alábbi egyenletekkel írható le.

Első lépésben:



A divalens oxidok színeffémé történő további redukcióját illetően azonban jelentős termodinamikai különbségek láthatók:



Míg a Co és Ni viszonylag könnyen színeffémé, a Mn és különösképp a Li fémes állapotba történő redukcióját csak sokkal erősebb redukáló körülmények tennék lehetővé.

A fázisegyensúlyok pontosabb vizsgálatához a gázfázis CO₂ és CO parciális nyomásainak függvényében szerkesztett stabilitási diagramok nyújthatnak segítséget. A 800 °C-os hőmérséklet ideális választás a modellezéshez, mivel ezen a ponton a Boudouard-reakció már kellő kinetikával biztosítja a folyamatos CO utánpótlást [78]. Az önálló szilárd fázisok egységnyi aktivitását behelyettesítve, a fázisátalakulási határok egyenesekkel írhatók le a parciális nyomások logaritmikus függvényében. Az egyensúlyok termodinamikai feltétele, hogy a reakció szabadentalpia változása:

$$\Delta G_{(i)} = \Delta G_{(i)}^\circ + RT \ln I \quad (15)$$

zérus legyen [79] Ahol a (14-17) reakciók adott esetét jelölve (*i*) alsó indexszel, az *I* aktivitási index, a gázkomponensek fugacitását a parciális nyomással közelítve:

$$I = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) \quad (16)$$

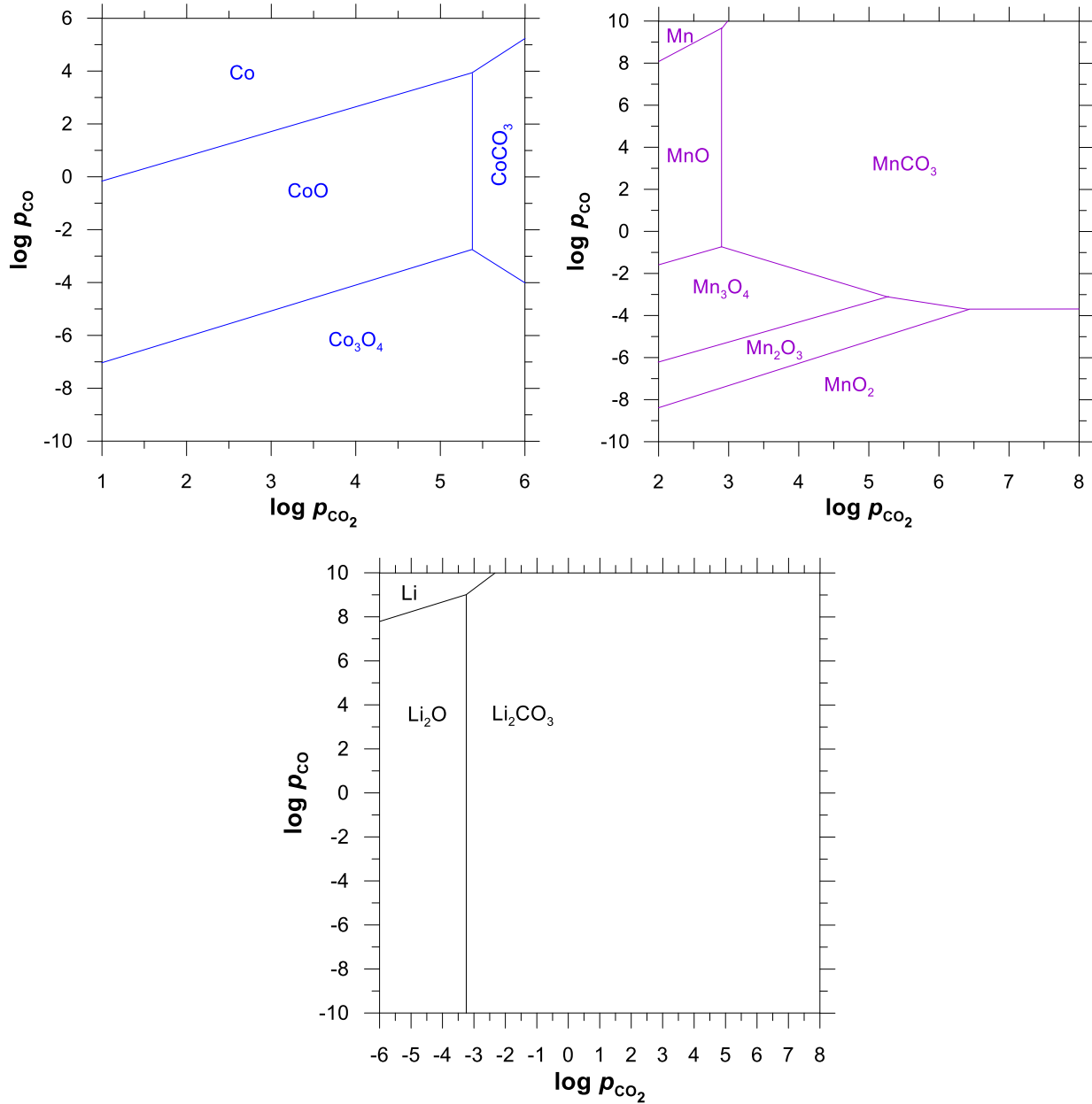
ahol az aktuális (pillanatnyi) aktivitások helyett a pillanatnyi parciális nyomást (*p*) használhatjuk közelítésképpen. Ugyanakkor a normál szabadentalpia-változás az egyensúlyi állandóból közelítőleg az egyensúlyi parciális nyomásokkal (*P*) fejezhető ki:

$$\Delta G_{(i)}^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \quad (17)$$

Vagyis:

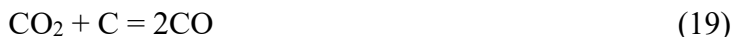
$$\log P_{CO} = \log P_{CO_2} + \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} \quad (18)$$

Adott komponensek közötti átalakulások egyensúlyi CO/CO₂ parciális nyomásviszonyait a (18) egyenlet alapján számított egyensúlyi diagrammokat a 12. ábra mutatja 800 °C hőmérsékleten.

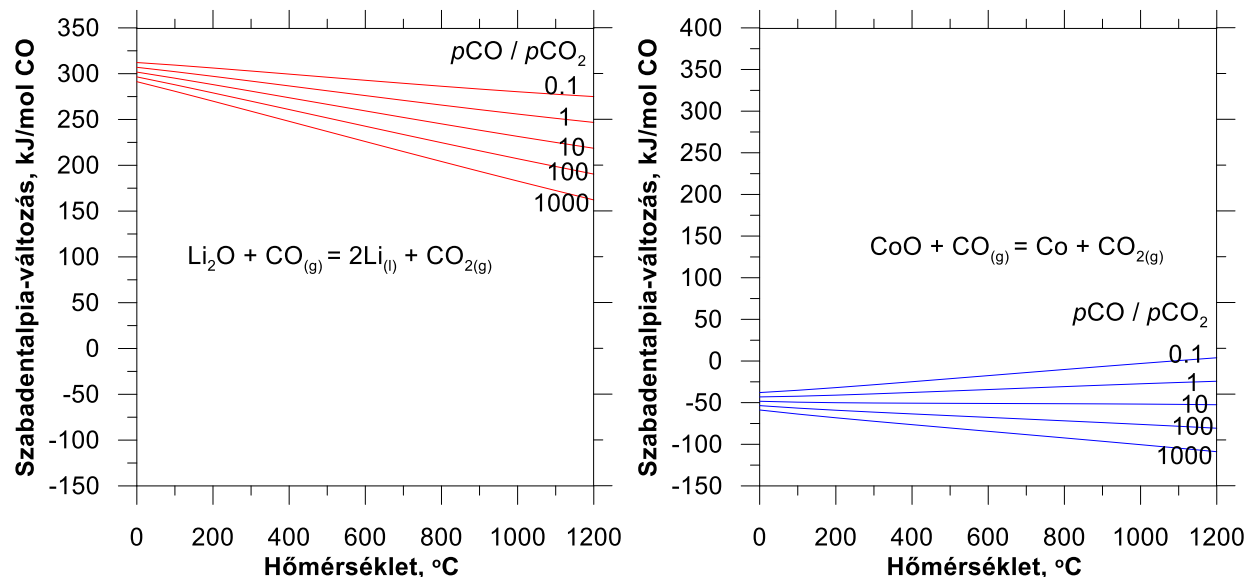


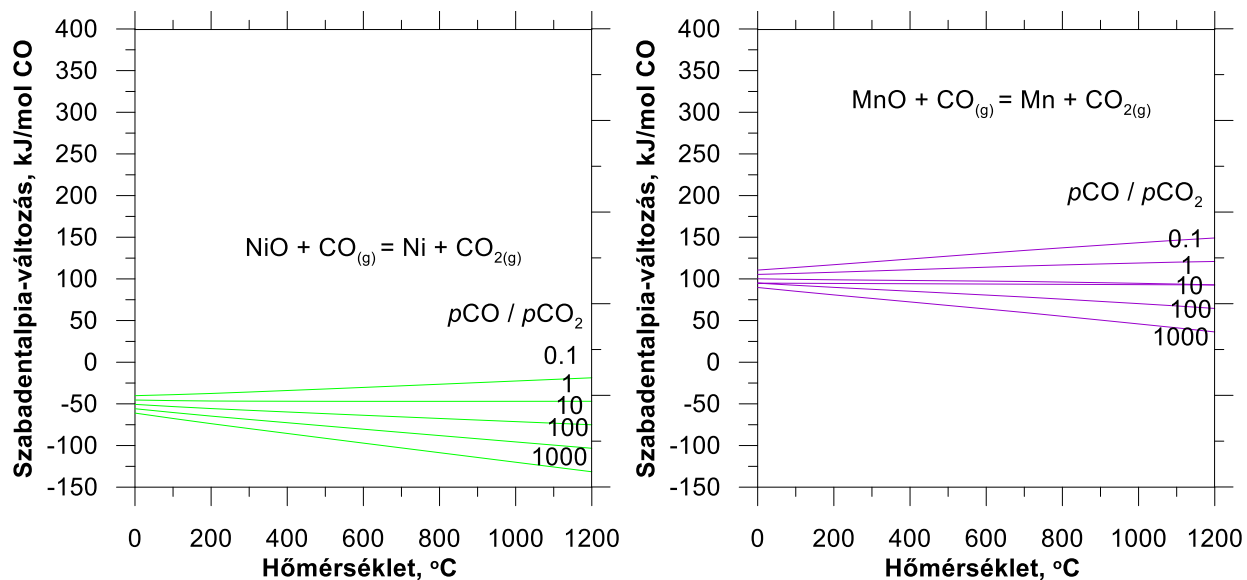
12.ábra A Co-Mn-Li rendszer 1073 K (800°C) hőmérsékletre érvényes fázis-stabilitási diagramjai.

Az ábrázolt egyensúlyi CO/CO₂ parciális nyomásviszony felett a redukált alak válik stabilá. Tehát a black mass karbotermikus kezelése során a gázfázis összetétele alapvetően befolyásolja a lejátszódó reakciók irányát. Noha az átmenetifémek esetében a karbonátképződés csak nagy CO₂ felesleg esetén alakul ki, a szabad Li₂O karbonáttá alakulására mindenképpen lehet számítani. Ha a fémes állapotig történő redukció lenne a cél, feltétlenül meg kellene vizsgálni a reakciók hőmérséklettől, valamint a CO₂/CO aránytól való függését. Ez azért is fontos, mert nagy mennyiségű karbon jelenlétében – mint a black mass esetében – a gázfázis CO/CO₂ aránya nem változtatható tetszőlegesen, hanem hőmérséklet függvényében egyensúlyra áll be, a



Boudouard reakciónak megfelelően. A HSC Chemistry szoftverrel kiszámolt ΔG° függvények és a (15) összefüggés alapján számíthatók a színelemekké történő redukciók szabadentalpia változását különféle atmoszférában mutató egyensúlyi görbék, amelyek a 13. ábrán láthatóak a hőmérséklet függvényében.





13. ábra A divalens oxidok karbotermikus redukciójának szabadentalpia-változásai különböző CO/CO₂ parciális nyomásviszonyokra.

Látható, hogy a Co és Ni oxidjainak redukciója kis CO felesleg esetén is könnyedén végbe mehet már alacsonyabb hőmérsékleten is. A Mn azonban csak szélsőségesen nagy CO felesleg és magas hőmérsékleten redukálható.

A Li esetében azonban ezek a feltételek sem teszik termodinamikailag preferáltá a redukciót, hiszen a szabadentalpia értékek erősen pozitív tartományban vannak. Mivel a black mass karbon koncentrációja adott, a hőmérséklet és a redukció időtartamának módosításával lehet a gyakorlatban szabályozni a rendszert. A termodinamikai számítások alapján látszik, hogy amennyiben csak a Li felszabadítása – azaz vízben oldható Li₂O (vagy Li₂CO₃) létrehozása – a cél, alacsony hőmérsékletű és vélhetően kis tartózkodási idejű redukció is elegendő lehet. Ugyanakkor látható, hogy a Co és a Ni fémes állapotba is hozható, míg a Mn oxidos alakban marad. Ez a kioldás során akár szelektivitást is adhat, hiszen a fémes Co és Ni viszonylag nehezen oldhatók, míg a MnO híg savas oldatban is szolubilizálható. Sőt, a karbontartalom teljes elfogyasztása – kontrollált mennyiségű oxigén beadása melletti elfogyasztása – kifejezetten kedvező lehet a hidrometallurgia számára átadott alapanyag mennyiségi és térfogati csökkentése céljából. Ezenfelül jelentős hőenergia nyerhető vissza, ami felhasználható a későbbi hidrometallurgiai folyamatok során savregenerálásra vagy az oldatok bepárlására. A kísérleteket ezért tág hőmérséklet tartományban állandó redukciós idővel (6. táblázat) végeztem majd állandó hőmérsékleten változó időtartammal (7. táblázat) is megvizsgáltam a redukciós folyamatokat. A folyamat során a tömegvesztés és a Li vízzel való kioldhatóságának hatásfoka és a gázbürettával mért fémes hányad (metallicitás) volt a fő mutató, hiszen a szabad Li vegyület és elemi fém csak a redukciós folyamat végbemenetele által keletkezhet.

6. táblázat A hőmérséklet redukcióra gyakorolt hatásának vizsgálati eredményei

| Hőmérséklet °C | Bemérési tömeg (g) | Végső tömeg (g) | Idő, (perc) | Tömegveszteség (%) | Li kioldás hatásfoka (%) | Metallicitás (%) |
|-------------------|-----------------------|--------------------|----------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| 25 | - | - | - | 0 | 39,15 | 1,37 |
| 300 | 30,12 | 29,48 | 30,00 | 2,14 | 42,15 | 1,12 |
| 400 | 30,09 | 29,01 | 30,00 | 3,59 | 68,98 | 3,48 |
| 600 | 30,04 | 28,11 | 30,00 | 6,42 | 98,87 | 3,27 |
| 800 | 30,15 | 26,80 | 30,00 | 11,12 | 99,58 | 24,15 |
| 900 | 30,08 | 24,30 | 30,00 | 19,71 | 98,94 | 39,15 |
| 1000 | 30,10 | 24,17 | 30,00 | 19,77 | 98,59 | 54,40 |
| 1200 | 30,02 | 22,65 | 30,00 | 26,22 | 99,05 | 56,58 |

A hőmérséklet hatásának vizsgálati eredményei alapján 300 °C-on a tömegveszteség csupán 2,14% volt 42,15%-os Li-kioldás mellett. Noha a termodinamikai számítások szerint 600 °C-on a redukciónak teljesnek kéne lennie, az alacsony (6,42%) tömegveszteség arra utal, hogy ilyen alacsony hőmérsékleten a kinetikai feltételek nem adóttak. Különösen 800 °C felett növekszik a tömegveszteség drasztikusan, elérve a 11,12%-ot, majd 1200 °C-on a 26,22%-ot. Ezt támasztja alá a minta metallicitása is, látható, hogy a fémek színülése csak 800°C felett volt szignifikáns.

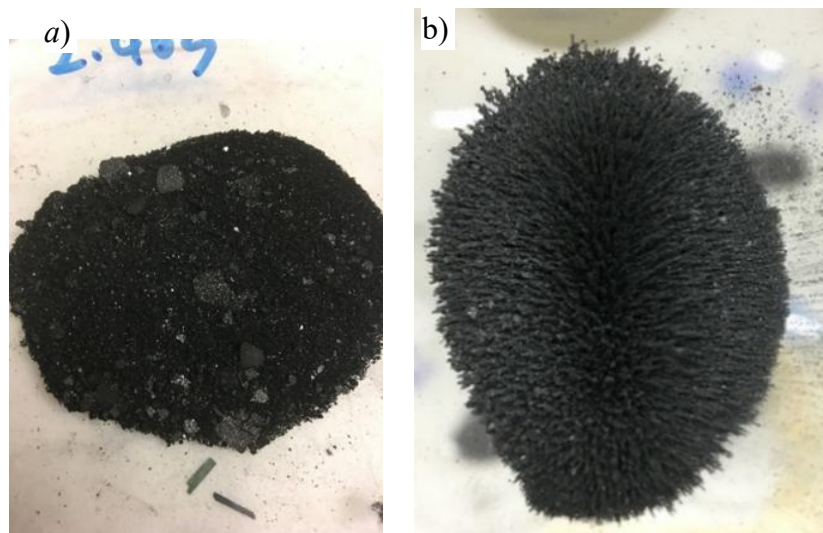
Az idő hatását vizsgálva (7.táblázat) látható, hogy viszonylag kis idő alatt is elbomlanak a magas oxidációs fokozatú oxidok, így a gyakorlati eredmények is alátámasztják a kis termodinamikai stabilitásukat.

7. táblázat Állandó hőmérsékleten végzett, de változó időtartamú redukáló vizsgálatok eredményei

| Idő (perc) | Bemérési tömeg (g) | Végső tömeg (g) | Hőmérséklet, (°C) | Tömegveszteség (%) | Li kioldás hatásfoka (%) | Metallicitás (%) |
|------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| 15 | 30,2 | 28,89 | 900 | 4,34 | 85,15 | - |
| 30 | 30,11 | 24,02 | 900 | 19,79 | 98,87 | - |
| 60 | 30,05 | 22,15 | 900 | 26,29 | 99,57 | - |
| 120 | 30,09 | 15,51 | 900 | 48,26 | 99,01 | - |
| 15 | 30,15 | 27,17 | 1100 | 9,95 | 99,58 | 41,01 |
| 30 | 30,08 | 19,19 | 1100 | 26,36 | 98,94 | 62,15 |
| 60 | 30,10 | 15,42 | 1100 | 48,67 | 98,59 | 80,12 |
| 120 | 30,02 | 14,15 | 1100 | 52,86 | 99,05 | 85,10 |

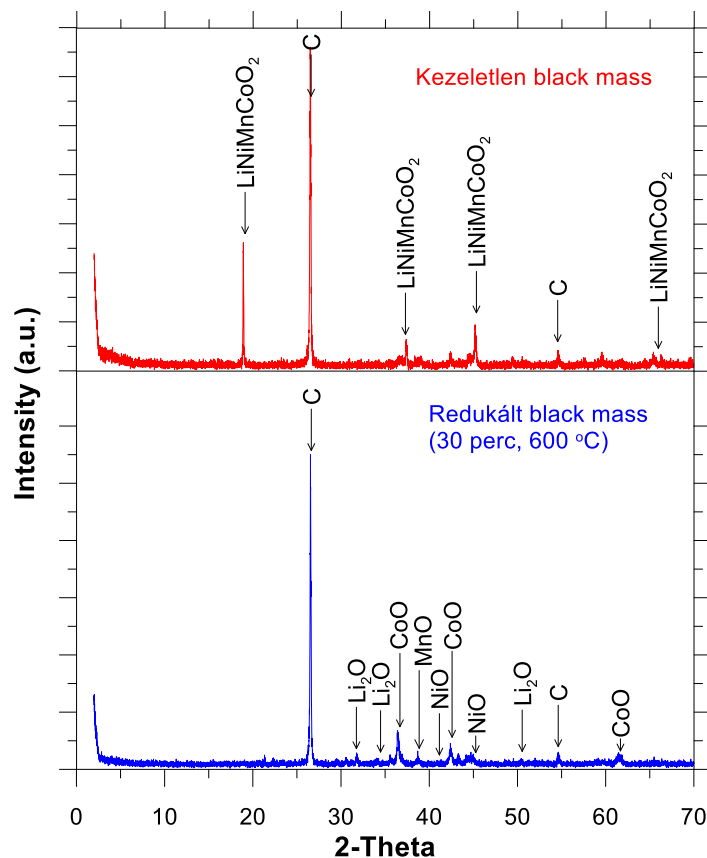
Például a 900 °C-on a 15 perces kezelésnél tapasztalt 4,34%-os tömegveszteség 120 perc elteltével 48,26%-ra nőtt. Nagyobb hőmérsékleten és hosszabb tartózkodási idővel a tömegveszteség lényegesen megnövekszik, ahogyan a divalens oxidok redukciója is fokozottan végbemegy, illetve a kemence atmoszféra oxigéntartalma is oxidálja a kARBONT. Így elérhető egy fémekben gazdag színpor termék. A sikeres karbotermikus kezelést és a fémes fázis megjelenését az is igazolja, hogy a kezelt black mass anyagok (például a 800 °C-on és az 1000 °C-on redukált minták) mágnes jelenlétében mágnesezhetőnek bizonyultak.

Az alábbi 14. ábra mutatja be a termikusan kezelt black mass anyagokat. Látható, hogy a fémes fázis megjelenik, hiszen mágnesezhető az anyag.



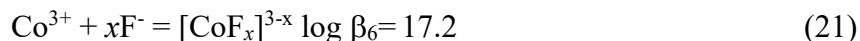
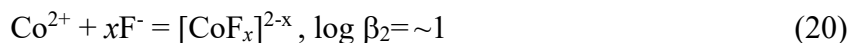
14. ábra A karbotermikusan redukált black mass minták : 800 °C-on (a), valamint az 1000 °C-on (b) redukált minták mágnes jelenlétében.

Megállapítható, hogy a redukció hatására a divalens oxidok megjelennek (15. ábra XRD), azonban a Li nem karbonát, hanem oxidos alakban van jelen. Ez alapján valószínűsíthető, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten végzett redukció során ekkora karbon felesleg mellett a CO₂ parciális nyomása elhanyagolhatóan kicsi a rendszerben.



15.ábra Kezeletlen és 600 °C-on redukáló black mass XRD spektrumai.

A hőkezelés további jelentős előnye, hogy lehetővé teszi a fluor hatékony eltávolítását a „black mass” alapanyagból. Ez nemcsak az emberi egészségre és a berendezések élettartamára jelent veszélyt, hanem a további folyamatok kémiai aspektusait is kedvezőtlenül befolyásolja. A fluor a legnagyobb elektronegativitású elem, és a kemény/lágy sav-bázis (HSAB)-elmélet [80] szerinti legerősebb bázis. Kis ionmérete miatt rendkívül közel tud koordinálódni a centrális kationokhoz, ami kiemelkedően stabil kötéseket eredményez. Az alábbiakban a kobalt példáján keresztül látható a fluoridion komplexképző hatása [81]:



Míg a divalens Co^{2+} , Ni^{2+} és Fe^{2+} ionok viszonylag kisebb affinitást mutatnak a fluoridion felé, addig a trivalens Co^{3+} , Fe^{3+} és Al^{3+} ionok (erős savak) rendkívül stabil fluoro-komplexekeket képeznek. [81] Ez a hatás a redoxi-viszonyokat is alapjaiban módosítja. A $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ elektródpar standard potenciálja 1,86 V, azonban fluoridot tartalmazó közegben a formális potenciál ($a_{\text{F}^-}=1$ mol/dm³ esetén) 0,83 V-ra csökken. Így vizes oldatban a trivalens forma dominál. Az oldott fluor tehát drasztikusan megváltoztatja az oldatkémiát, ami sok esetben jelentősen megnehezíti a szelektív fémelválasztást. Ezért az eltávolítása kritikus lépésként is tekinthető.

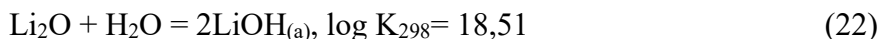
9. Szolubilizációs eljárások vizsgálata

9.1 Vizes kioldás és a Li kinyerése

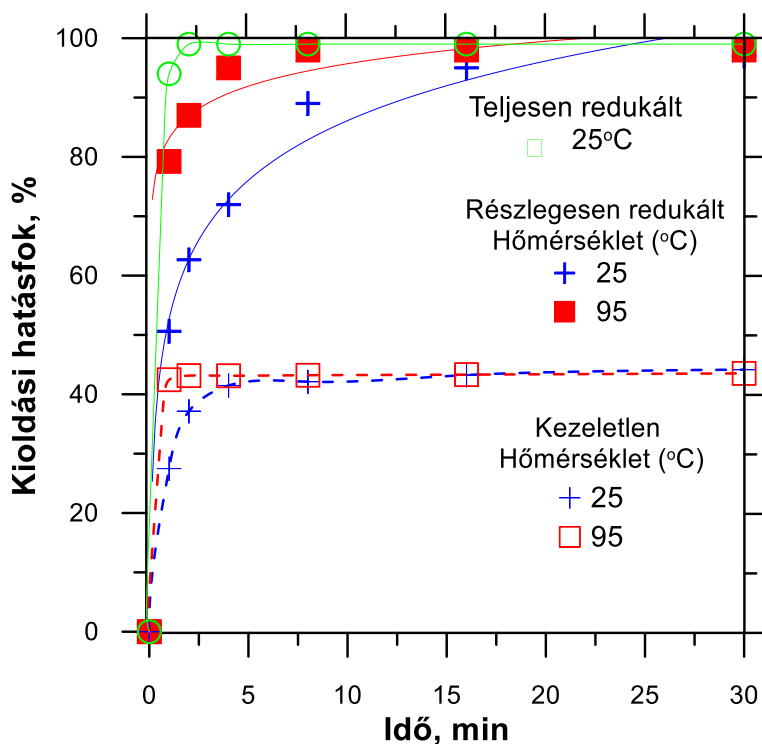
A kutatás további szakaszában a Li-ion akkumulátorok előkezeléséből származó black mass frakció hidrometallurgiai feldolgozására fókuszáltam. A vizsgálat elsődleges kérdése az volt, miként befolyásolja a termikus előkezelés a közvetlen vizes kioldás hatékonyságát. A stratégia alapvető céljaként a lítium nagyfokú szelektivitással történő oldatba vitelét tűztem ki, elválasztva azt a gazdaságilag kritikus átmenetifémektől (Co, Ni, Mn) és a technológiai szempontból zavaró alumínium-szennyezőtől.

A kétlépcsős kioldás – amely (i) egy szelektív vizes, majd (ii) a szilárd maradvány savas lépésből áll – nem csupán technológiailag, hanem gazdasági és környezetvédelmi előnyei miatt is felette áll a hagyományos, direkt savas – minden fémet egyszerre oldatba vinni szándékozó - feltárási módszereknek. A folyamat mélyebb megértése és a karbotermikus redukció hatásmechanizmusának feltárása érdekében három különböző állapotú mintát vettem össze: kezeletlen, részlegesen redukált (600 °C, 30 perc) és „teljesen” redukált (1000 °C, 1 óra) black mass-t.

A lítium vízzel történő kioldása során lejátszódó reakció elméleti hátterét a lítium-oxid hidratációja adja. Noha a lítium-hidroxid (LiOH) oldhatósága elmarad a többi alkálifémétől [82] (például a NaOH-étől vagy KOH-étől), a folyamat az alábbi egyenlet szerint igen kedvező:



A kifejezetten nagy értékű egyensúlyi állandó egyértelműen jelzi, hogy a reakció egyensúlya a terméképződés irányába van eltolódva. A folyamat erősen exoterm jellegét a standard entalpiaváltozás értéke ($\Delta H^\circ = -133 \text{ kJ/mol}$ 298 K-en) támasztja alá. Ebből adódik az a technológiai előny, hogy a lítium kioldásának termodinamikai elősegítéséhez nincs szükség külső fűtésre; a reakció önfenntartó módon, spontán megy végbe. A kísérletek során felvett kinetikai görbék (16. ábra) fontos összefüggéseket tártak fel az anyag előkezelési foka és az oldódási sebesség között.



16.ábra A Li vizes oldásának kinetikai görbéi különféle mértékben előkezelt black mass minták esetében.

A kezeletlen black mass esetében a „szabad”, azaz hozzáférhető lítium mennyisége korlátozottnak bizonyult, a kioldási hatások csupán a 40%-ot érte el. Ezzel szemben a termikus kezelés drasztikus változást hozott. A részlegesen redukált mintánál a vízoldható lítium hányada már meghaladta a 90%-ot. Itt azonban a hőmérséklet hatása nyomán megfigyelhető volt egyfajta kinetikai „gátoltság”: a black mass frakcióban visszamaradó összetett oxidok és a több karbon jelenléte miatt a diffúziós folyamatok lassabbak, ami hosszabb tartózkodási időt és magasabb hőmérsékletet igényelt a teljes extrakcióhoz. Az igazi áttörést a teljesen redukált (1000 °C) minta hozta el: ennél az oldódás szinte pillanatszerű volt. Ebben az állapotban az anyag zömében már fémes állapotú kobaltból és nikkeltől, alacsonyabb fokozatú mangán-oxidból és jól oldódó lítium-vegyületekből állt. Ez a gyors kinetika ipari léptékben nemcsak jelentős kapacitásnövekedést, hanem a kioldási szakasz energiaigényének radikális csökkenését is ígéri.

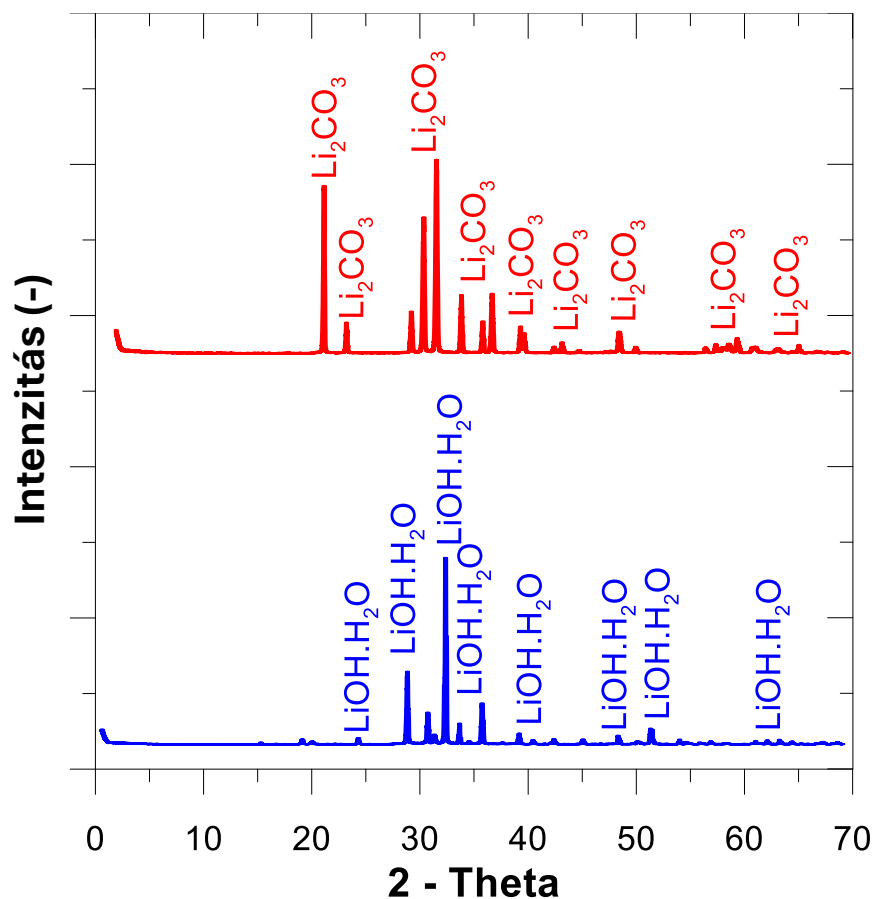
A vizes fázisba vitt lítiumot bepárlásos kristályosítással nyertem ki. A vizsgálat fókuszában itt már nemcsak a hozam, hanem a „battery-grade” (akkumulátorgyártásra alkalmas minőségű) tisztaság elérése állt. Az oldatot 90%-os térfogatcsökkenésig pároltam, majd a kapott sót közvetlenül, illetve egy további újrakristályosítási lépést követően is elemeztem. A kísérleti eredmények a 8. táblázatban kerültek feltüntetésre.

8. táblázat: A kristályosított lítium-vegyületek elemi összetétele a kezelési mód függvényében (AAS módszerrel elemezve)

| Elem | Koncentráció, % | | | |
|------|----------------------|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| | Részlegesen redukált | Részlegesen redukált átkristályosítva | Teljesen redukált | Teljesen redukált átkristályosítva |
| Li | 97,89 | 98,992 | 99,91 | 99,96 |
| Al | 1,24 | 0,187 | 0,074 | 0,041 |
| Fe | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Co | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Ni | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Mn | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Na | 0,0874 | 0,033 | 0,00874 | 0,00274 |
| F | 0,74 | 0,08 | - | - |

A mérési eredményekből kitűnik, hogy az 1000 °C-os kezelés nemcsak a folyamat sebességét, hanem annak szelektivitását is erősen javítja. Míg a kisebb hőmérsékleten (600 °C) kezelt mintákból nyert Li-vegyület jelentős mennyiségű (1,24%) alumínium-szennyezőt tartalmazott, addig az 1000 °C-os redukció során az alumínium-tartalom már az első kristályosítás után is elhanyagolható (0,074%) szintre süllyedt. Ez a jelenség arra utal, hogy a magasabb hőmérsékleten az alumínium olyan stabil oxid- (például inert α -Al₂O₃ korund fázisba) kerül, vagy szilikátkötésbe kényszerül a black mass egyéb komponenseivel, amely ellenáll a vizes kioldásnak. Míg az alacsonyabb hőmérsékleten képződő γ -Al₂O₃ még mutat bizonyos reaktivitást, az 1000 °C-os kezelés során végbemenő fázisátalakulás [83] hatékonyan „bezárja” az alumíniumot a szilárd fázisba, megakadályozva a lítium-oldat szennyezését.

A kristályosított termékek XRD spektrumai (17. ábra) további részleteket tártak fel a kémiai folyamatokról.



17.ábra A bepárlással nyert Li vegyületek XRD spektrumai.

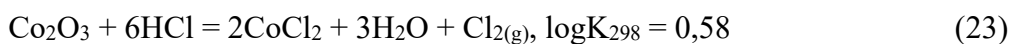
Az alacsonyabb hőmérsékletű redukció terméke elsősorban LiOH·H₂O volt, ami arra utal, hogy a rendszerben lévő nagy szénfelesleg és az alacsony CO₂ parciális nyomás miatt a lítium-karbonát képződése még nem tudott végbe menni. Ezzel szemben magasabb hőmérsékleten a kedvezőbb kinetika, a széntartalom csökkenése és az intenzív oxid-redukció során felszabaduló nagyobb mennyiségű CO₂ már segítette a karbonátosodási folyamatot.

Összességében a kutatás ezen szakasza bizonyította, hogy a lítium-visszanyerés optimális útja az 1000 °C-on végzett teljesebb karbotermikus redukció, amelyet szelektív vizes kioldás követ. Ez a módszer minimalizálja a szennyezők jelenlétét, és lehetővé teszi nagy tisztaságú lítium-vegyületek (alapvetően karbonát) közvetlen előállítását, megkerülve a bonyolult és vegyszerigényes extrakciós műveleteket.

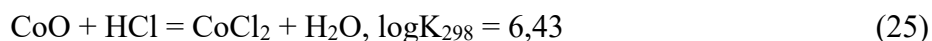
9.2 Kombinált neutrális- és forró savas kioldás

A hidrometallurgiai folyamatok tervezésekor alapvető felismerés, hogy a savas kioldás hatékonysága és mechanizmusa kritikus mértékben függ a black mass alkotóinak kémiai állapotától. A kísérletek során bebizonyosodott, hogy a termikus előkezelés nem csupán a reakciósebességet növeli, hanem alapjaiban változtatja meg a rendszer kémiai jellemzőit. Jelen kutatás fókuszában áll a gyakorlatban kevésbé használt, de hatékonyabb kioldást és a komplex ionképzési mechanizmusokon keresztül változatos ion-elválasztási lehetőségeket és különlegesen tiszta oldatokat biztosítani képes sósavas közeg alkalmazása.

Az oxidációs állapot szerepe a kioldás mechanizmusában fontos. A kezeletlen black mass esetében – a kobalt példáján keresztül szemlélítve – a fémek magasabb oxidációs fokozatú oxidok formájában vannak jelen. Ebben a rendszerben a sósavas oldás során a kloridionok redukálószerként lépnek fel, ami – nemkívánatosnak tekinthető - klórgáz-fejlődéshez vezet, valamint jelentős a fajlagos savfogyasztás is:

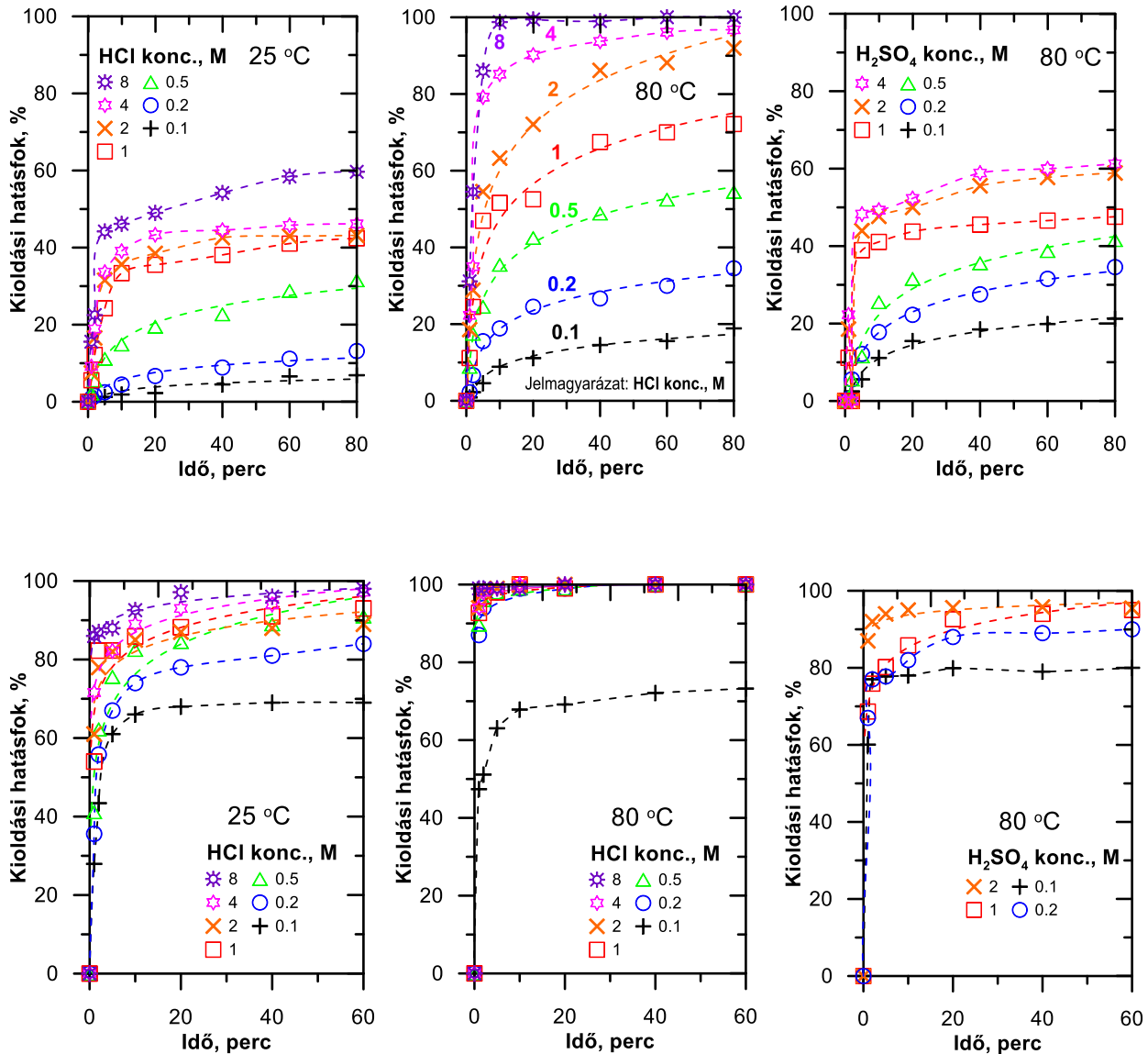


Ezzel szemben a redukált black mass-ben már alacsonyabb oxidációs fokozatú oxidok dominálnak, ami a kioldási folyamatot jelentősen hatékonyabbá és biztonságosabbá teszi:



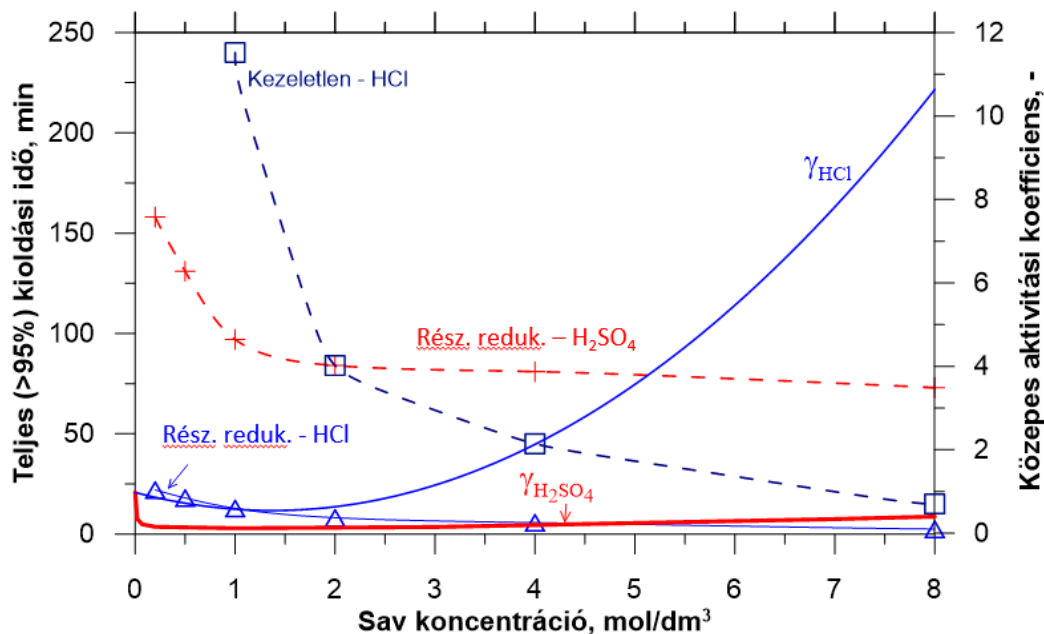
A termodinamikai adatok rávilágítanak egy kulcsfontosságú különbségre: bár a kloridionok nagy hajtóerővel redukálják a Co^{3+} ionokat, az alacsonyabb oxidációs állapotú oxidok (mint a CoO) bruttó oldódási reakciója lényegesen nagyobb egyensúlyi állandóval jellemezhető. Ez azt jelenti, hogy míg a kezeletlen anyag feltárásához nagy savkoncentráció és intenzív kloridion-aktivitás szükséges, addig a redukált anyag már hígabb sósavoldatban is maradéktalanul feloldódhat.

Az 18. ábra mutatja a legfontosabbnak tekinthető, értékes NMC típusú black mass fő értékhordozó alkotójának, a nikkelnak a kioldási jellemzőit. A nikkelnak viselkedése egyúttal jellemzi a kobaltot és a mangánt is. A kísérleti kinetikai görbék egyértelműen alátámasztják a termodinamikai megfontolások alapján tett következtetéseket. A kezeletlen black mass oldódása lassú, és csak viszonylag nagy hőmérsékleten, tömény sósavval mutat érdemi haladást. A redukált anyag azonban még a híg sósavban könnyen szolubilizálódik. A 18. ábra sorban utolsó diagramjain az is látható, hogy a redukált black mass fémtartalma még a nem-redukáló jellegű híg kénsavval is hatékonyan kioldható.



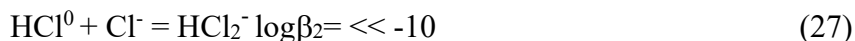
18.ábra A kezeletlen és a részlegesen redukált (800 °C, 30 perc) black mass Ni-kioldási kinetikai görbéi különböző savkoncentrációk és hőmérsékletek mellett.

Az alábbi 19 ábra mutatja a savkoncentráció és a teljes kioldásnak tekinthető (>95%) kioldáshoz tartozó idő közötti összefüggéseket. A sósav és kénsavas oldatok aktivitási koefficienseit a HSC Chemistry Aqua modul-jának segítségével a Pitzer-Harvie egyenletek [84] [85] szerint számítottam ki.



19.ábra. Az oldószer koncentráció és a kioldási hatások közti összefüggés.

A sósavas oldatok nagy aktivitása nagyban köszönhető annak hogy a hidrogén és kloridionok között az asszociáció csupán kismértékű, a hidrogén kloro-komplexek jelenléte csekély [81]:



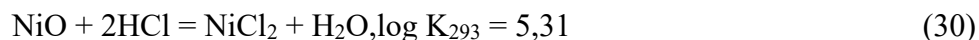
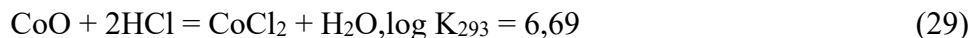
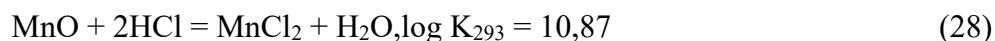
A sav kioldási hatékonyság tapasztalt jellemzői összefüggenek a 19. ábrában szintén látható Pitzer-Harvie módszerrel számított aktivitási koefficiensek. A sósavas oldatok jobb hatékonysága a hidrogén- és kloridionok közötti csekély asszociációnak, valamint a sósav koncentrációjával drasztikusan növekvő kloridion-aktivitásnak köszönhető. Ezzel szemben a kénsavban már kis koncentráció esetén jelentős asszociáció figyelhető meg, ami csökkenti az aktivitást és így az oldási hatásfokot is. Érdekes megfigyelés, hogy a redukált black mass esetében 2 M HCl koncentráció felett már nem tapasztalható a kioldási idő drasztikus csökkenése. Ez arra utal, hogy ebben a tartományban a folyamat már nem termodinamikai, hanem kinetikai gátoltságú, ami előtérbe helyezi az ipari szempontból vonzóbb, enyhébb körülmények alkalmazását.

Mivel a redukált anyag híg savban is kiválóan oldódik, lehetőség nyílt egy úgynevezett „neutrális kioldási” eljárás kidolgozására. A módszer lényege, hogy a bevitt savat oly mértékben elhasználjuk, hogy a pH a neutrális tartományba (pH 5–6) álljon be. Ez a megközelítés kettős előnyt kínál: egyrészt maximális savkihasználást biztosít, másrészt a folyamat során fellépő pH emelkedésének hatására végül a szennyező ionok (Cu(II), Fe(III), Al(III)) spontán kicsapódhatnak az oldatból.

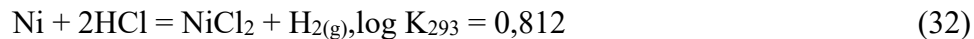
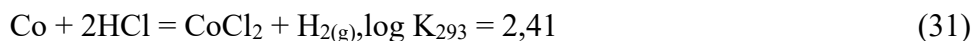
A folyamat járulékos kinetikai jellemzője az, hogy a black mass szemcsék felülete nukleációs magként szolgálhat a keletkező csapadék számára. Ez a heterogén nukleáció energetikailag kedvezőbb a tiszta oldatfázisból történő csíráképződésnél, és nagyobb, könnyebben szűrhető és ülepíthető szemcséket eredményez [86]. A kinetikai eredményekre alapozva egy kétlépcsős, szakaszos kioldási modellt alkottam meg:

- Semleges kioldás: Itt a black mass adagolásával pontosan szabályoztam a pH-t (5,5-ig emelve), biztosítva a szennyezők hidrolízisét és a sav teljes elhasználását. Az Fe(III) és Cu(II) oxidációs fokozatok elérése érdekében oxidálószerként H₂O₂-t alkalmaztam. Itt annyi black mass-t érdemes oldani, ami éppen elfogyasztja a szennyezők hidrolíziséből felszabaduló savat.
- Savanyú kioldás (forró savas oldás): Az első kioldó lépés maradványát friss savval kezeltem, ahol a maradék értékes fémeket (Co, Ni, Mn) szelektíven oldatba vittem, miközben a szennyezők a szilárd maradvány fázisban koncentráálódtak. Annyi sav adagolása célszerű, amely éppen beoldja a Co, Ni és Mn fémeket.

A kioldás jellemző reakcióit mutatják az alábbi egyenletek:

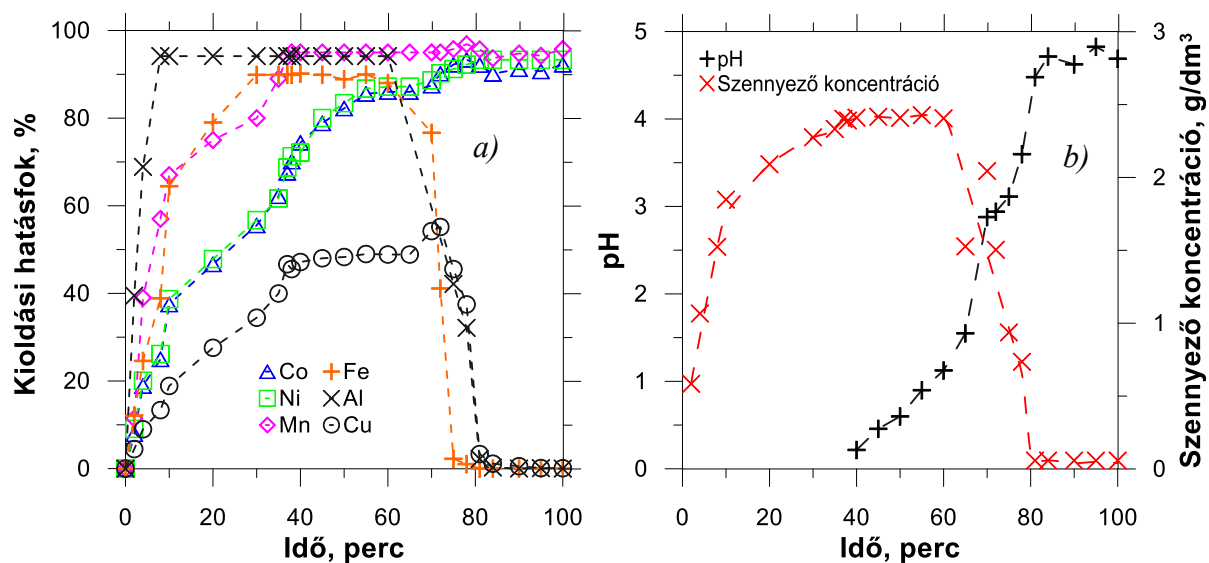


Amennyiben az anyagban fémpor is jelen van:



Az oxidok hatékonyan el tudják fogyasztani a rendelkezésre álló sósavat. Amennyiben a redukció során fémes állapotú Co és Ni is jelen vannak, a folyamat így is végbemegy, részben módosult mechanizmussal.

Ezek alapján törekedve a sav elfogyasztására és tömény oldatok létrehozására semleges oldási tesztek végeztem. A reaktorba 7.5 M HCl oldatot adagoltam be, 80°C-ra melegítettem az oldatot majd beadagoltam a black mass 85%-át. A pH folyamatosan regisztrálva volt. Addig adagoltam a black mass-t ameddig a pH el nem érte az 4,3-at. Ezek a kinetikai eredmények láthatók az alábbi 20. ábrán, ahol a black mass teljes oldható fémtartalmát előzetesen elvégzett forró savas feltárás adta meg.



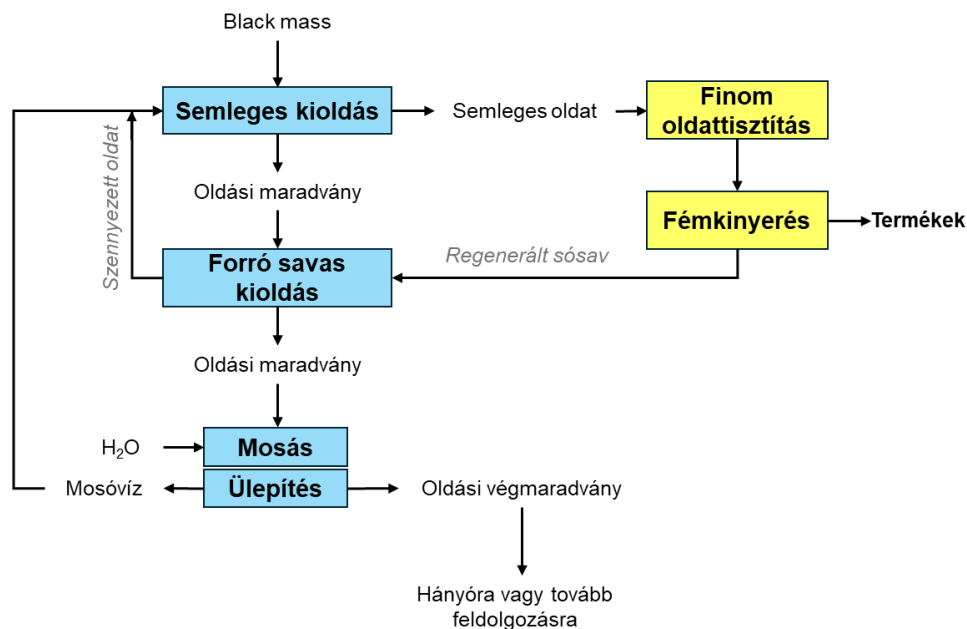
20. ábra A neutrális kioldás kinetikai görbéi (a) és a pH valamint kumulált szennyezőelem koncentráció változása (b) a folyamat során.

A 80°C hőmérsékleten végzett kinetikai vizsgálatok során megállapítható, hogy a kobalt és a nikkelt oldódási görbéi szoros korrelációt mutatnak, ami a hasonló elektrokémiai jellemzőikre és aktiválási energiájukra vezethető vissza. Ezzel szemben a mangán, a vas és az alumínium kezdeti kioldódási sebessége szignifikánsan nagyobb, ami ezen elemek kedvezőbb kioldási karakterisztikáját jelzi a folyamat korai szakaszában. Amint a rendszer pH-értéke meghaladja a ~2-es kritikus tartományt, a szennyezőelemek koncentrációja az oldatfázisban drasztikus csökkenést mutat. Ez a jelenség a fémionok stabilitási tartományának átlépésével, valamint a spontán fellépő hidrolitikus precipitációval magyarázható. A folyamat végállapotú oldatösszetételét, amely reprezentálja a tisztítási hatékonyságot, a 9. táblázat foglalja össze. A kísérleti eredmények validálták a neutrális oldás koncepciójának technológiai megvalósíthatóságát. Elméleti megközelítésben ez az eljárás lényegében egy komplex, *in situ* hidrolitikus precipitációval kombinált kioldási műveletként értelmezhető. Ebben a heterogén rendszerben az alapanyag kettős funkciót tölt be: egyrészt biztosítja a kinyerendő fémion-forrást, másrészt a folyamat során fellépő savfogyasztás révén neutralizálószerként szabályozza a precipitációs egyensúlyokat, elősegítve a szennyezők szelektív eltávolítását.

9. táblázat A neutrális és savas oldásból közvetlenül származó oldatok összetétele

| Oldási fázis | Koncentráció, g/dm ³ | | | | | | pH | Cl ⁻ |
|-------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----------------|
| | Ni | Co | Mn | Fe | Al | Cu | | |
| Neutrális oldás | 205.81 | 35.15 | 29.17 | 0.212 | 0.128 | 0.574 | 5.3 | 9.31 M |
| Forró savas oldás | 75.12 | 16.57 | 12.15 | 1.17 | 1.02 | 2.67 | 0.03 | 3.74 M |

A 9. táblázat adatai alapján az is látszik, hogy a neutrális oldatot képező módszer - nagyobb koncentrációjú - oldatában az értékes (Ni, Co, Mn) átmenetifémek mennyiségi viszonyai közelítőleg megfeleltek a közvetlenül végzett forró savas kioldás oldatáéval, valamint a kihazatalok is hasonlóan alakultak. A 21. ábra szemlélteti az alkalmazott eljárás folyamatát, melynek alapvető célja a zárt rendszerű, körfolyamati oldószer-áramoltatás. A tisztítási és kinyerési műveleteket úgy kell megtervezni, hogy a rendszerből gyakorlatilag csak az értékes fémeket már nem tartalmazó, technológiailag értéktelen végmaradvány kerüljön ki. Ez a megközelítés környezetvédelmi szempontból kifejezetten előnyös, mivel hatékony, és nem keletkezik Na₂SO₄-zagy vagy nagy sótartalmú szennyvíz.



21. ábra A kombinált neutrális – forró savas kétlépcsős kioldási eljárás elvi folyamata.

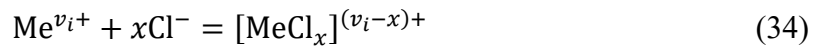
A továbbiakban a precipitációs művelet fejlesztését és fő elemek (Co, Ni, Mn) elválasztását és kinyerését vizsgáltam. Az eljárás kritikus lépése – mondhatni „lelke” – az oldattisztítás. A leválasztott csapadékok tisztasága ugyanis szoros összefüggésben áll azok felületi morfológiájával és szerkezetével. Ezeket a tulajdonságokat alapvetően meghatározza az ionkoncentráció, az anion-háttér, a redoxpotenciál, a hőmérséklet, valamint az alkalmazott reagensek minősége. Ezért szükséges volt az oldattisztítás átfogó termodinamikai és kísérleti vizsgálata.

10. Oldattisztítás direkt hidrolitikus és kombinált oxidatív precipitációval kloridos közegben

Az oldattisztítási művelet célja a neutrális oldási szakasz alapvető precipitációs folyamatainak finomítása a Co-Ni-Mn elválasztás elősegítésére, valamint komplex ioncserés elválasztási lehetőségek kialakítása az értékes fémek tiszta oldatok képzésével történő hatékony elválasztására. A neutrális kioldás során a szennyezők a szilárd maradvány fázisban dúsulnak, azonban a savas oldat egy részét is periodikusan ki kell vezetni tisztításra az oldatban maradt vas, a réz és egyéb kísérőelemek eltávolítása érdekében. Jelen fejezet a kombinált hidrolitikus és oxidatív precipitáció, valamint az anioncserés fémelválasztás háttérét és a folyamatait részletezi.

10.1 Ionos egyensúlyok kloridos közegekben

Egy-egy elem viselkedését kloridos vizes oldatban alapvetően az oxidációs állapota, valamint a kloridionokkal szemben mutatott komplexképzési affinitása határozza meg. Ebből adódóan a folyamatok leírásához a redox- és a komplexképződési egyensúlyok vizsgálata szükséges:



A fenti összefüggésekben v_i és v_{i+1} a vizsgált elem két szomszédos, stabil oxidációs számát, x pedig a komplex ion koordinációs számát jelöli. A komplex ion eredő töltését a központi ion redox állapota és a kloridion-koncentrációtól függően változó koordinációs szám határozza meg. Ez az érték jelzi az anioncserélő gyantán várható szorpciós hajlamát.

A vizsgált elem két szomszédos oxidációs fokozatú aquo-ionjának aktivitás-viszonya a standard redoxpotenciál (E°), valamint a rendszer aktuális állapotát meghatározó potenciál (E) ismeretében adható meg [87] [88]. Szobahőmérsékletre (25 °C) vonatkoztatva az összefüggés az alábbi formában fejezhető ki szobahőmérsékletre és közelítve tízes alapú hatványra:

$$a_{\text{Me}^{(v_{i+1})+}} = a_{\text{Me}^{v_i+}} \cdot 10^{\frac{(v_{i+1}-v_i)(E-E^\circ)_{\text{Me}^{(v_{i+1})+}/\text{Me}^{v_i+}}}{0.059}} \quad (35)$$

Ennek alapján lehetővé válik az adott fémion oxidációs állapotainak számszerű megoszlását leíró termodinamikai elemzés, ami alapvető fontosságú a kloridion-koncentrációtól és a redox viszonyoktól függő ionos formák meghatározásához.

Az elemi állapottól kiindulva, a rendelkezésre álló termodinamikai adatok szerint az összes lehetséges oxidációs állapothoz tartozó ion aktivitás meghatározható. A rendszer redox potenciálját a gyakorlatban az alkalmazott oxidáló- vagy redukálószer (redoxi ágens) kémiai minősége és koncentrációja szabja meg. A kloro-komplex ionok speciációját a központi fémion oxidációs száma, valamint a koordinált kloridionok száma jellemzi. A komplex ionok aktivitása a

kumulatív stabilitási állandók ismeretében, a megfelelő szabad aquo-ionok aktivitásából az alábbi összefüggés szerint vezethető le:

$$a_{[\text{MeCl}_x]^{(n_i-x)}} = \beta_{n_i,x} (\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Cl}^-}) a_{\text{Me}^{v+}} \quad (36)$$

Ez az egyenlet alapvető fontosságú a kloridos rendszerekben kialakuló ionos egyensúlyok számszerűsítéséhez, mivel összekapcsolja a komplexek stabilitását az oldatfázis aktuális kloridion-aktivitásával.

A rendszerben jelen lévő összes releváns ion koncentrációjának összege megadja az oldatfázisban lévő összes fémkoncentrációt. Ez az összefüggés az alábbi anyagmérleg-egyenlet formájában írható fel [89]:

$$\sum_i \sum_x c_{[\text{MeCl}_x]^{(v_i-x)}} = \sum_i \left\{ \sum_x \frac{a_{\text{Me}^{v_i+}}}{\gamma_{\pm}} \left[1 + \beta_{v_i,x} (\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Cl}^-})^x \right] \right\} = c_{\text{Me}} \quad (37)$$

A fenti mérlegegyenletbe behelyettesítve az egyes ionfajtákra korábban levezetett összefüggéseket, meghatározható a vizsgált elem legalacsonyabb oxidációs számú szabad aquo-ionjának aktivitása. Ennek az alapértéknek az ismeretében a komplexképződési és redoxi egyenletek segítségével számszerűsíthető a modellben szereplő minden további ion aktivitása. Ezen adatok alapján kiszámítható az összes oldott fémre vonatkozó relatív koncentráció vagy ionos megoszlás, amely pontos képet ad az oldatban jelen lévő különböző fémkomplexek arányáról. A bemutatott – Kékesi és tsai. által javasolt [89] - és a további elméleti vizsgálatok alapját képező modell [88] [89] és a ROCC (Reduction-Oxidation-Chloro-Complexation) program [91] képezi alapját az ROCES (Reduction-Oxidation-Complexation-Electrodepotential Simulations) Excel-alapú továbbfejlesztett programnak, amely alkalmas kloro-, fluoro-, szulfato-, nitrato- és ammin-komplex megoszlások szimulálására. Ezzel az algoritmussal végeztem a termodinamikai számításokat.

A termodinamikai modell számszerűsítése megköveteli a stabilitási állandók ismeretét. A számítások során több releváns szakirodalmi adatbázist is felhasználtam annak érdekében, hogy minden egyes koordinációs lépéshez validált és konzisztens stabilitási állandók álljanak rendelkezésre [81]. A nikkal esetében számos irodalmat is számításba kell venni, hiszen csak extrapolált értékek állnak rendelkezésre [92] [93] [94].

10. táblázat A releváns fémionok kloro-komplexeinek kumulatív stabilitási állandói

| log β_x | Co(II) | Ni(II) | Mn(II) | Fe(II) | Fe(III) | Cu(I) | Cu(II) | Al(III) |
|---------------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|---------|
| $x = 1$ | -0.87 | -1.3 | -0.1 | 0,36 | 1,4 | 3,36 | 0,11 | -0.2 |
| $x = 2$ | -3.64 | -4.1 | -0.8 | -1,74 | 2,1 | 6,3 | -0,53 | - |
| $x = 3$ | -5.75 | -10,5 | -2 | - | 1,12 | 6,08 | -1,3 | - |
| $x = 4$ | -7.34 | -13,5 | -3.5 | -5,3 | -0,75 | 5,7 | -2,8 | - |
| $x = 5$ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| $x = 6$ | - | - | - | - | -5,5 | - | - | - |

A termodinamikai adatok összevetése alapján megállapítható, hogy a vizsgált rendszerben a Cu(I) és a Fe(III) ionok képezik a legnagyobb stabilitású kloro-komplexeket. A komplexképzési hajlam sorrendjében ezeket a Cu(II), a Fe(II), majd a Co(II) ionok követik. Ezek az ionok bizonyítottan kloro-komplex anion képzők [95]. A Co(II) megoszlása sósavas közegekben ismert, 7 M sósav koncentráció felett jelenik meg dominánsan az anionos forma, ahol főleg a $[\text{CoCl}_4]^-$ forma jellemző.

A Ni(II) és a Mn(II) esetében a stabilitási állandók értékei csak a dikloro-formáig ismertek; ezek a mutatók azonban olyan kis értékűek, hogy kísérleti úton történő pontos meghatározásuk bizonyára nehéz, valamint nem is érdemes. Azonban számos kétes érték meghatározásra került [96] [97] [98]. Az elválasztások tervezéséhez – és az alkalmazni kívánt stabilitási állandók értékeléséhez – azonban kritikus ismerni a fémek ionos viselkedését:

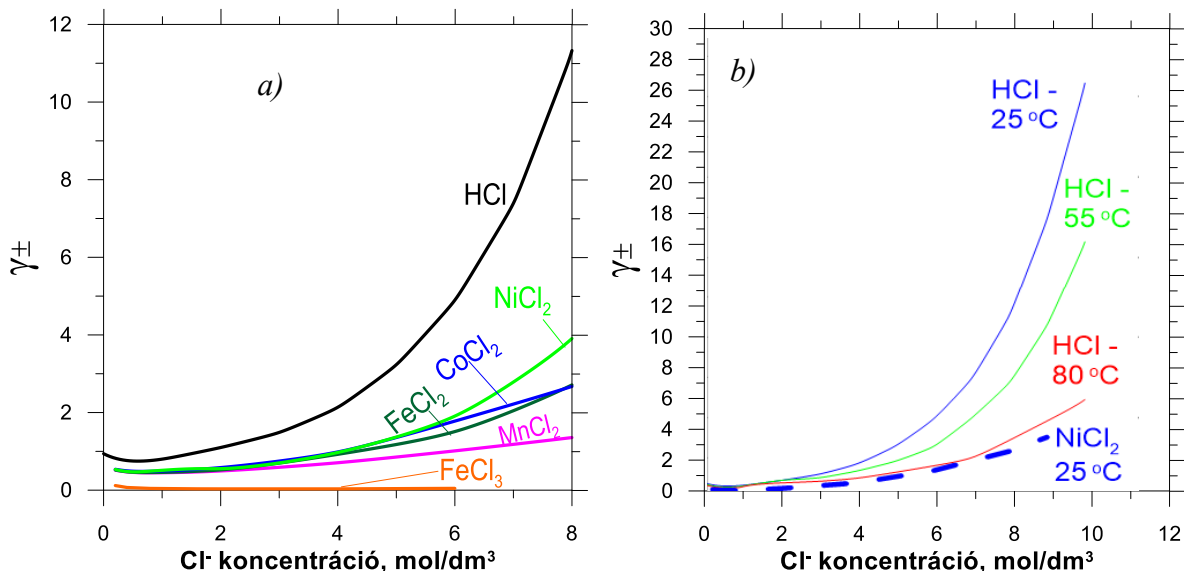
A mangán(II)-ion sajátos viselkedésének magyarázata annak elektronszerkezetében rejlik. A Mn^{2+} egy d^5 konfigurációjú, magas spinű ion, amelynek ligandtér-stabilizációs energiája (LFSE) nulla [99]. Azaz, a Fe^{3+} vagy a Co^{2+} ionokkal ellentétben az oktaédes aquo-komplexből a tetraédes kloro-komplex konfigurációba történő átmenet során nem jelentkezik többlet elektronstabilizációs energia. A $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex nagyfokú stabilitását elsősorban a Mn-O kötés jelentős ereje biztosítja [100]. Jellemzően külső szférás kloro-komplexeket képez, ami azt jelenti, hogy a kloridion a primer hidratációs szférán kívül helyezkedik el. Emiatt a mangán esetében a stabilitási állandók gyakran inkább az elektrosztatikus ionpárok kialakulását tükrözik, semmint valódi koordinációs kémiai kötődést.

A nikkell (II)-ion d^8 elektronkonfigurációjának köszönhetően preferálja az oktaédes elrendezést, a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex kristálytér-stabilizációs energiája igen nagy [101]. A nikkell a mangánnál is kevésbé képes kloro-komplexeket képezni, ugyanis d^8 rendszer esetén a tetraédes térben a stabilizációs energia drasztikusan csökken az oktaédeshez képest.

Az Al(III) ion – karakteres erős Lewis-sav jellege következtében – elsősorban az oxigén-donor atomú ligandumok irányában mutat jelentős affinitást, szemben a kloridionokkal [102]. Mivel kisméretű, de nagy töltésű ion, a hidratációs energiája igen nagy ~ 4800 kJ/mol. Ebből adódóan sósavas közegben is dominánsan a szabad aquo-komplex forma marad jellemző, és a kloridionok koordinációja nem mutatkozik jelentősnek.

Továbbá fontos, hogy a kloro-komplexek képződését alapvetően a kloridionok kémiai aktivitása határozza meg, ami szoros összefüggésben áll az alkalmazott ionos közeg összetételével. Nagy kloridion aktivitás mellett a komplex képződés hajtóereje olyan nagy lehet, hogy még a kloridionhoz kis affinitást mutató elemek is képezhetnek stabil anionokat. A black mass kioldása során nagy kloridion-koncentrációjú oldat keletkezik, amelynek – neutrális esetben – a mátrixát túlnyomórészt NiCl_2 alkotja, kisebb mennyiségű CoCl_2 és MnCl_2 jelenléte mellett. A kioldási folyamat paraméterei azonban rugalmasan módosíthatók: amennyiben az ionelválasztás hatékonysága megköveteli, a rendszerben jelentős sósavfelesleg is fenntartható. A releváns fémso-

oldatok és a sósav közepes aktivitási együtthatóinak meghatározásához a HSC Chemistry szoftver Aqua modulját alkalmaztam. A számítások alapját ismét a Pitzer–Harvie-modell képezte, amely lehetővé teszi a nagy ionerősségű rendszerek nem-ideális viselkedésének pontos leírását. Az így kapott aktivitási együtthatók alakulását a 22. ábra szemlélteti.



22. ábra A HCl és releváns fémsó oldatok közepes aktivitási együtthatói (a) és a sósav aktivitási együtthatójának hőmérséklet függése (b).

Megállapítható, hogy a sósavas közegekben a kloridion-aktivitás lényegesen nagyobb értékeket ér el, mint a fémsó-oldatok esetében. Míg a Co(II) , Ni(II) , Mn(II) és Fe(II) oldatok aktivitási viszonyai között nincs szignifikáns eltérés, addig a FeCl_3 oldatok közepes aktivitási együtthatója kimondottan alacsony. Érdekes vizsgálni a közepes ionos aktivitást, ami az elektrolitosban található ionok tényleges, termodinamikailag hatásos koncentrációját írja le, amely az alábbi módon számítható a közepes aktivitási együttható és a molalitás szorzataként.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m \quad (38)$$

Ez alapján kiszámítottam a kloridion aktivitását a releváns közegekre, az eredmények a 11. táblázatban láthatók.

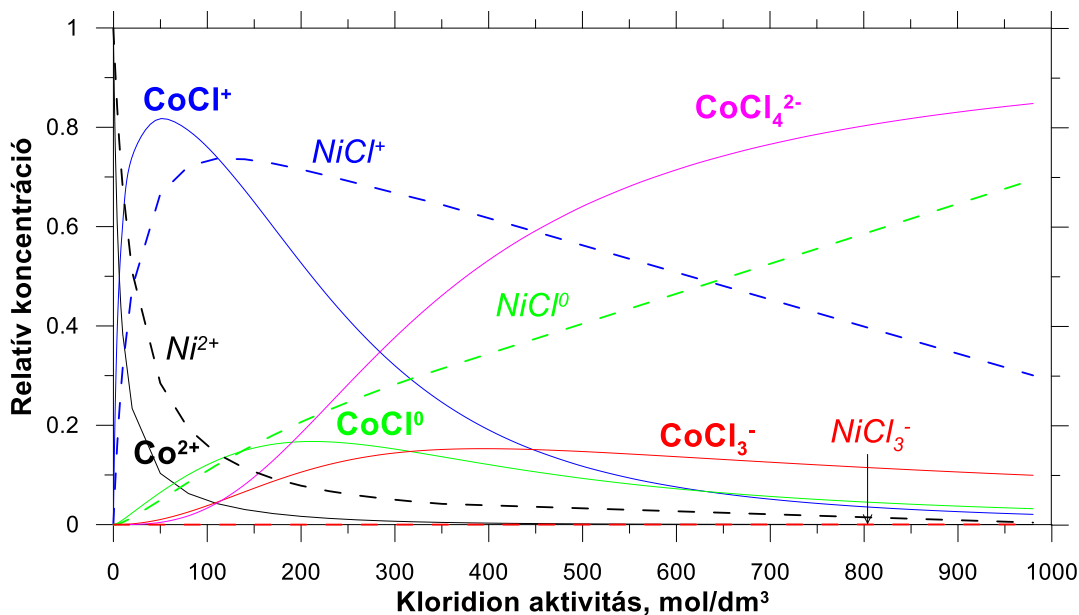
11. táblázat A közepes ionaktivitás különböző kloridos oldatok esetén 25°C-on.

| Klorid ion koncentráció, mol/dm ³ | Közepes ionaktivitás, mol/dm ³ | | | |
|---|--|-------|-------------------|-------------------|
| | NaCl | HCl | NiCl ₂ | FeCl ₃ |
| 0,5 | 0,34 | 0,38 | 0,21 | 0,13 |
| 1,0 | 0,66 | 0,81 | 0,41 | 0,09 |
| 2,0 | 1,34 | 2,02 | 0,94 | 0,07 |
| 4,0 | 3,13 | 7,05 | 3,35 | 0,06 |
| 6,0 | 5,88 | 19,32 | 11,52 | 0,07 |

A legnagyobb kloridion aktivitás sósavas oldatokban érhető el, majd ezt követi a NiCl₂ és a NaCl, azonban a vas-klorid kirívóan kis aktivitással jellemezhető. A Debye–Hückel elmélet alapja, hogy az aktivitási koefficiens logaritmus arányos az ionok töltésének szorzatával [103]. A +3 töltésű vas(III) ion körül az "ionfelhő" (az ellentétes töltésű kloridionok rétege) sokkal sűrűbb és szorosabb, mint a nátriumnál vagy a nikkelnél. Az így fellépő elektrosztatikus vonzás korlátozza az ionok mozgási szabadságát. Továbbá a Fe(III) belső szférás kloro-komplex képző és hidrolízisre hajlamos ion, tehát mind a klorid- mind pedig a ferri-ion aktivitása kicsi. Mivel az ionos erősség a töltések négyzetével arányos azonos sókoncentráció mellett, a FeCl₃ oldat ionos erőssége sokkal nagyobb, mint a NaCl-dé vagy NiCl₂-é. Tehát a Fe(III) ionok megjelenése drasztikusan csökkentheti az egyéb fémionok kloro-komplex képződését.

A hőmérséklet emelkedése érezhetően mérsékeli a sósavas oldatok aktivitását, ugyanakkor a NiCl₂ esetében a 80 °C-on mért értékek nem mutatnak markáns különbséget a 25°C-os adatokhoz képest. Ezen összefüggések alapján valószínűsíthető, hogy sósavas közegben a komplexképződés intenzitása nagyobb, míg fém sók jelenlétében mérsékeltebb marad. Figyelembe kell venni továbbá, hogy a magasabb hőmérséklet termodinamikailag kedvez a kloro-komplexek kialakulásának [94]. Tekintettel azonban arra, hogy nem állnak rendelkezésre konzisztens stabilitási konstansok a magasabb hőmérsékleti tartományokra, a modellezés kizárólag 25 °C-os referenciaállapotra készült el. Ez az elméleti alap azonban megfelelő kiindulási pontot szolgáltat a precipitációs és ioncserés kísérletek tervezéséhez.

Mivel a Mn esetében nem érhető el megfelelő stabilitási állandó értékek, csak a Ni és Co esetében került modellezésre a kloro-komplex megoszlás. Mivel ezek „testvér” fémek, célszerűen egy diagrammban ábrázoltam a megoszlásaikat (23. ábra). Kloridos oldatban a trivalens forma elhanyagolható.



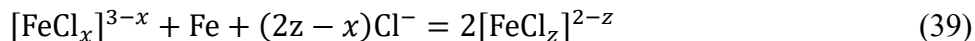
23. ábra A Co és a Ni ionos megoszlása a kloridion aktivitás függvényében.

Mivel a kloro-komplex képződés termodinamikai hajtóereje csekély, a nagyobb koordinációs számú formák csak jelentős kloridion-aktivitás mellett jelennek meg. A kobalt esetében például gyakorlatilag irreálisan nagy aktivitás szükséges az anionos komplexek dominanciájához. Bár ezek az értékek elsőre irreálisnak tűnhetnek, fontos kiemelni, hogy egy 8 M-os sósavoldat kloridion-aktivitása a számítási módszer szerint megközelíti a 90 mol/dm^3 -t, míg 12 M HCl esetén ez az érték már a $700\text{--}800 \text{ mol/dm}^3$ tartományba esik. Emiatt az anionos formák megjelenése 6–7 M sósavkoncentrációtól válik meghatározóvá. A nikkellel szemben hígabb közegben aquo-komplekként van jelen, és töményebb oldatokban is jellemzően csak a – még pozitív eredő töltésű - monokloro-komplex dominanciája figyelhető meg.

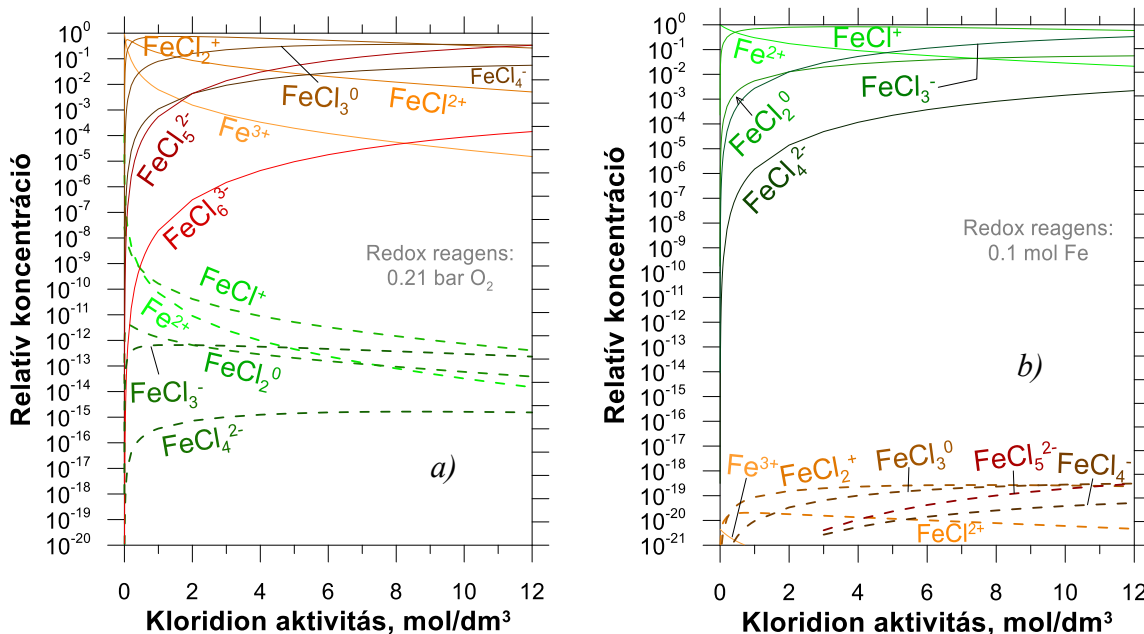
A továbbiakban a vas és a réz ionos megoszlását vizsgáltam, amelyek viselkedése jelentősen eltér a korábban tárgyalt fémekétől. Mivel ezen elemek a rendszer redox-potenciáljától függően különböző oxidációs állapotokban is stabilan jelen lehetnek a vizes fázisban, a kloro-komplexek megoszlásának modellezésekor a redoxi egyensúlyokat is figyelembe kellett venni. Noha Kékesi és munkatársai [91] [104] korábban már vizsgálták az ionok megoszlását és speciációját erre a két elemre is, – különösen a Cu(I) esetében – nem állnak rendelkezésre a szükséges stabilitási állandók a teljeskörű modellezéshez. Emiatt a számításokhoz modern termodinamikai adatbázisokból gyűjtöttem ki az a releváns kloro-komplexek stabilitási konstansát, növelve ezzel a modell pontosságát. A vas teljes, redox-állapotokat is tartalmazó ionos megoszlását a 24. ábra szemlélteti.

A környezeti levegővel egyensúlyban lévő vas oldatokban a Fe(III) oxidációs állapot dominanciája figyelhető meg. A Fe(III) kifejezetten erős kloro-komplex képző hajlamot mutat: már 4 M sósavkoncentráció felett a nagy koordinációs számú komplexek válnak uralkodóvá. Ugyanakkor a Fe(II) állapot is stabilizálható, amennyiben az oldat fémes vassal (pl. vas szemcsékkel) van

egyensúlyban. Ebben az esetben az alábbi kom-proportionálási reakció játszódik le, amely biztosítja a divalens forma stabilitását:



A modellezési eredmények alapján látható, hogy a Fe(II) ion lényegesen kisebb mértékben képez stabil kloro-komplexeit, mint a trivalens forma. Ez technológiai lehetőségeket kínál a gyakorlati elválasztásra: ha a vas hatékony eltávolítása a cél az anioncserélő gyantával, akkor a Fe(III) állapotra kell törekedni, ami egyszerű levegő átbuborékolással (oxidációval) is megvalósítható. Amennyiben a vasat az oldatban kívánjuk tartani (például a kobalt mellőli elválasztáskor), az oldat fémes vassal érintkeztetve redukálható. Ez olyan mértékű Fe(II) dominanciát eredményez, amely mellett a ferri állapot a technológiai gyakorlatban elhanyagolhatóvá válik. Azonban, a vas hidrolízises precipitációja esetén a kloridos komplexképződés miatt megnövekszik az Fe(III) ionok stabilitása, nagyobb pH érték felé tolva a precipitáció tartományát, ami kedvezőtlen lehet.



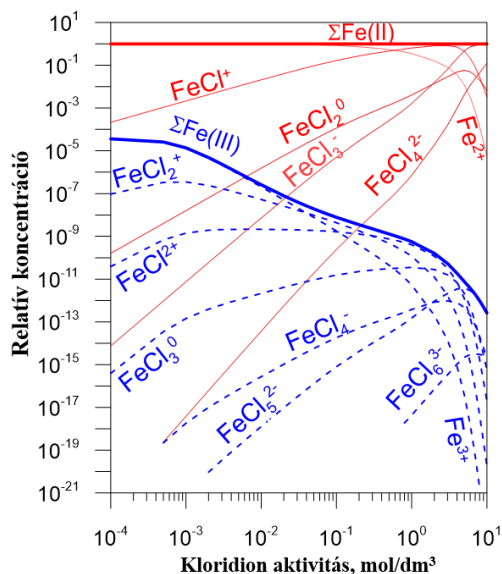
24. ábra A vas ionos megoszlása sósavas oldatokban: a)- levegővel és b)-vassal egyensúlyban.

A Fe(II) állapot stabilizálása nemcsak a vaskoncentráció növelésével, hanem enyhébb redukálószerekkel, például réz alkalmazásával is megvalósítható az alábbi kom-proporcinációs reakció szerint:



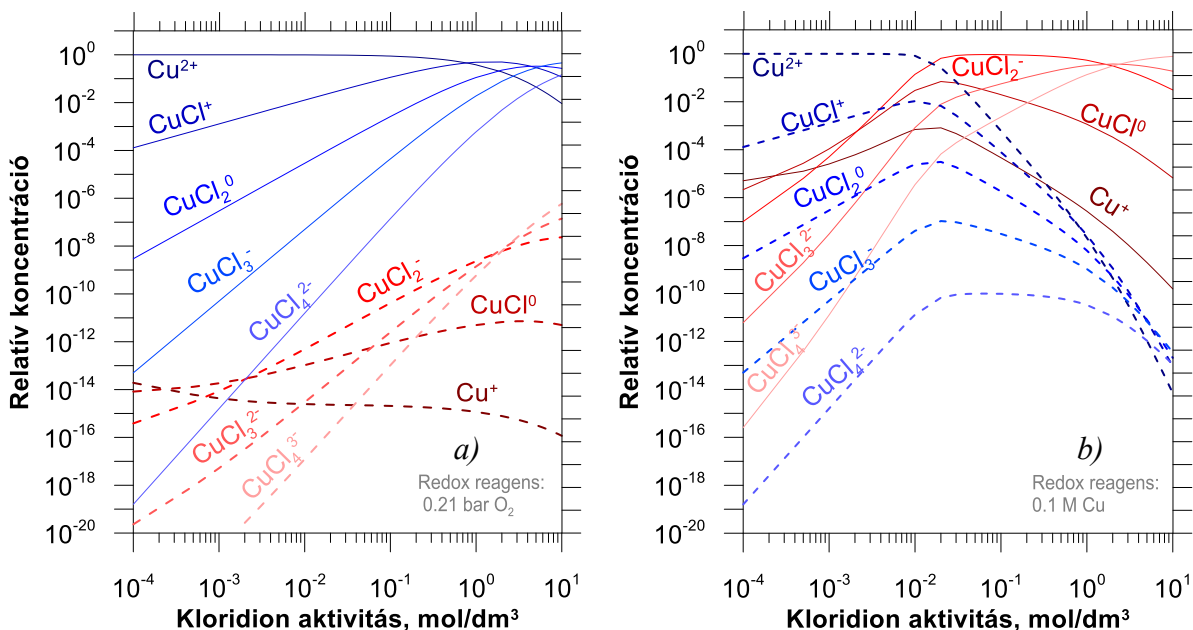
A rézzel egyensúlyban lévő oldat ionos speciációját a 25. ábra szemlélteti. Tekintettel arra, hogy a réz a vashoz képest kisebb redukálóerővel bír, a Fe(III) ionok egyensúlyi koncentrációja nagyságrendekkel nagyobb marad, mint a fémes vassal végzett redukció esetén. Ugyanakkor, nagyobb kloridionaktivitás esetén, ahol a Cu(I) forma már stabilis, megnő a réz redukáló hatása,

Ez a különbség alapvetően meghatározza a későbbi fémválasztási lépések szelektivitását, hiszen a maradék Fe(III) jelenléte befolyásolhatja az anioncserélő gyanta megkötő kapacitását és a precipitációs folyamatok egyensúlyát.



25. ábra A Fe kloridos közegű ionos speciációja rézzel egyensúlyban.

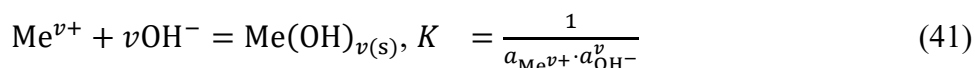
A réz szintén jelen lehet Cu(I) és Cu(II) állapotban; ionos megoszlását levegővel, illetve fémes rézzel egyensúlyban a 26. ábra mutatja. Fémes réz mellett a Cu(I) forma stabilizálódik, amennyiben a kloridion aktivitás elegendő a kloro-komplexek domináló képződéséhez. A Cu(I) nagy stabilitású anionos komplexei miatt a kloridkoncentráció alapvetően meghatározza az ioncserés és precipitációs folyamatokat. Ezzel szemben a Cu(II) negatív töltésű koordinációs formái csak 6 M feletti kloridion-aktivitásnál válnak dominánssá. Mindemellett, meg kell jegyezni, hogy az anioncserés reakció in situ elősegíti a negatív eredő töltésű komplexek képződését, még ha az egyensúlyi megoszlás nem is mutatja ezek dominanciáját, hiszen azok megkötődése (az oldatból távozása) a képződésük irányában tolja el a (40) reakciót.



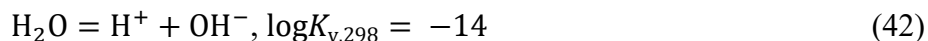
26. ábra A réz kloridos közegben kialakuló ionos speciációja levegővel (a) és rézzel (b) egyensúlyban.

10.2 Precipitációs ionelválasztás modellezése és kísérleti megvalósítása

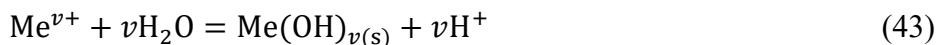
Kihhasználva az átmenetifémek különböző oxidációs állapotának eltérő stabilitását a közönséges vizes közegekben, lehetséges a fémionok egymástól való elválasztása hidrolitikus precipitációval is. Ez a lépés éppen a költségesebb eszközöket igénylő ioncserén alapuló elválasztások előtt az oldatok előzetes tisztítására, illetve az ioncserével nem célzott elemek utólagos eltávolítására is előnyösen felhasználhatóak. A folyamat alapja, hogy a fémek kationjai más-más termodinamikai stabilitású – szilárd halmazállapotú - hidroxidokat képeznek:



Ahol az (s) index szilárd csapadékot jelöl, a víz aktivitása pedig egységnyinek vehető. A víz egyensúlyából következik, hogy a hidrolízist vízbomlásnak is kísérnie kell:



Tehát a hidrolízis bruttó reakciója felírható az alábbi módon is, ami sav termelődés kapcsán mutatja, hogy folyamatos és szabályozott semlegesítés nélkül a folyamat hamar leállna:



A (47) és (48) reakciók alapján számítható az egyes fémek egyensúlyi aktivitásának pH-tól való függése:

$$\log a_{\text{Me}^{v+}} = \log \frac{1}{K} + v(14 - pH) \quad (44)$$

Ehhez szükséges a (47) reakció egyensúlyi állandója a kívánt fémekre, amely Ekberg és Brown [105] felülvizsgált adatbázisából kigyűjtésre került, ahogyan a 12 táblázat is mutatja. A hidrolízis szempontjából szintén fontos mutató az ionpotenciál, ami a töltés és az ionsugár (r) hányadosaként számítható:

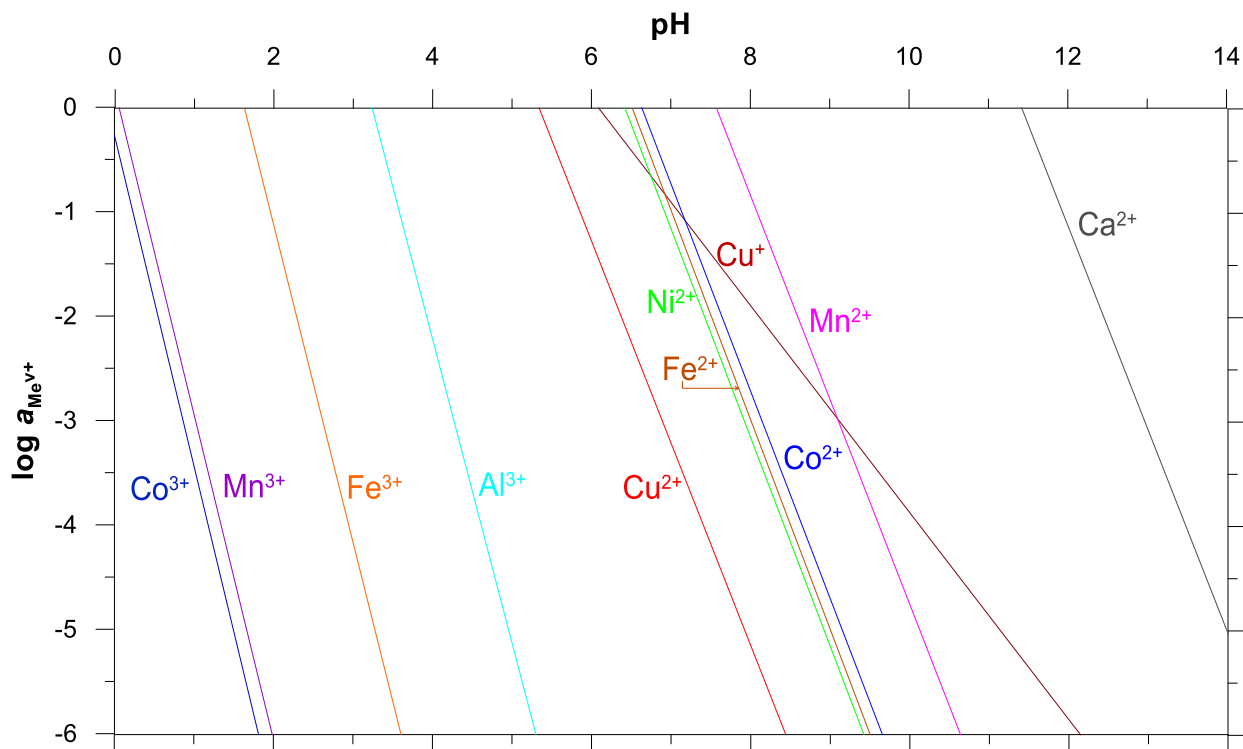
$$\Phi = \frac{v}{r} \quad (45)$$

Ez az érték jellemezi egy-egy ion hidrolízisre való hajlamát vizes oldatokban.

12. táblázat A releváns hidroxidok hidrolízis állandói 25°C-on

| Ion | Ionsugár (Å) | Ionpotenciál (Φ) | Me(OH) _v | log K ₂₉₈ |
|------------------|--------------|-------------------------|---------------------|----------------------|
| Co ²⁺ | 0,75 | 2,67 | Co(OH) ₂ | -14,89 |
| Co ³⁺ | 0,61 | 4,92 | Co(OH) ₃ | -42,66 |
| Ni ²⁺ | 0,69 | 2,90 | Ni(OH) ₂ | -15,3 |
| Ni ³⁺ | 0,60 | 5,00 | Ni(OH) ₃ | n,a, |
| Mn ²⁺ | 0,83 | 2,41 | Mn(OH) ₂ | -12,91 |
| Mn ³⁺ | 0,77 | 4,65 | Mn(OH) ₃ | -40,15 |
| Mn ⁴⁺ | 0,53 | 7,55 | MnO ₂ | n,a, |
| Fe ²⁺ | 0,78 | 2,56 | Fe(OH) ₂ | -15,4 |
| Fe ³⁺ | 0,65 | 4,62 | Fe(OH) ₃ | -37,18 |
| Al ³⁺ | 0,54 | 5,56 | Al(OH) ₃ | -32,35 |
| Cu ⁺ | 0,77 | 1,3 | Cu(OH) | -7,8 |
| Cu ²⁺ | 0,73 | 2,74 | Cu(OH) ₂ | -19,3 |

A nagy ionpotenciál (Φ) – különösen kis ionsugár mellett - a HSAB-elv [80] szerinti „kemény” sav karaktert eredményez, ami a kemény bázisok (OH⁻, O²⁻) partneri preferenciájával jár. A $\Phi < 3$ értékkel rendelkező kationok „határeset” savak, amelyek kevésbé hajlamosak az oxo-anionokkal való interakcióra, így vizes oldatban stabilak. A hidrolízis-állandók igazolják, hogy a nagyobb ionpotenciálú fémek intenzívebben deprotonálják a koordinált vízmolekulákat; a Mn⁴⁺ például olyan erős sav, hogy hidratált MnO₂ formájában maradéktalanul kicsapódik. Ez a tény jól felhasználható a black mass feldolgozásából kapott oldatok mangántartalmának az eltávolítására is. A fémionok hidrolízises viselkedését, vagyis az oldott fémionok koncentrációját a pH függvényében a hidroxidok stabilitási állandói alapján számított aktivitási görbék szemléltetik (27. ábra).



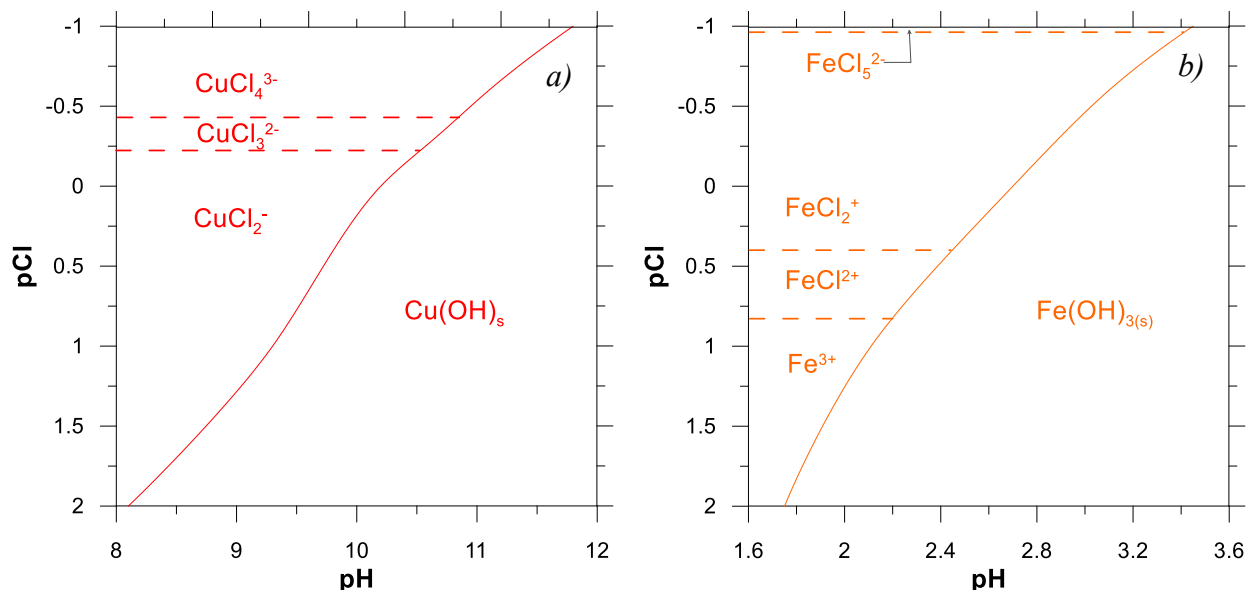
27. ábra A fémionok egyensúlyi aktivitásának pH függése.

A magasabb oxidációs állapotú fém ionok a savas oldat semlegesítésekor már lényegesen alacsonyabb pH-n hidrolizálnak, mint a divalens átmenetifém ionok. Míg a divalens Ni, Fe és Co hidrolízis-karakterisztikája gyakorlatilag egybe esik, a Cu^{2+} tartománya is közel van az értékes fémekéhez. Tehát a Cu elválasztás kevésbé lehet tökéletes. A görbék alapján látható viszont, hogy a Co(III)-Ni(II) egymástól jól elválasztható. Ugyanakkor a Mn^{2+} oldatban tartása az értékesebb átmenetifémek hidrolízise közben nem lehet hatékony. A mangán eltávolítása az oldatból azonban erősen oxidáló körülmények mellett tetravalens állapotban hidratált MnO_2 csapadék formájában lehetséges.

Továbbá, fontos figyelembe venni azt is, hogy a kloridos rendszerekben a komplexképződés módosítja a hidrolízis egyensúlyait. A Fe(III) és Cu(I) stabil kloro-komplexei jelentősen csökkentik a szabad aquo-ion aktivitást, ami a hidrolízis kezdetét a nagyobb pH-tartományok felé tolja el. Így akár a Cu(I) magasabb pH-n is oldatban maradhat, mint a kloro-komplex képzésére nem, vagy alig hajlamos Co, Ni és a Mn fémek. A szabad fémion-aktivitás adott kloridion-aktivitás mellett az alábbi összefüggéssel számítható:

$$a_{\text{Me}^{v+}} = \frac{a_{\text{Me, teljes}}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot (a_{\text{Cl}^-})^i} \quad (46)$$

A Cu(I) és Fe(III) esetére megvizsgáltam a komplexképződés hatását a hidrolízisre. Az egyensúlyi számítások eredményeit mutatja az alábbi 28. ábrán látható pCl – pH diagrammok.

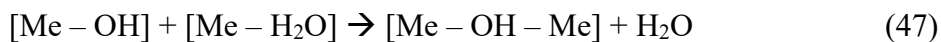


28. ábra A Cu(I)-(a) és a Fe(III)-(b) pCl – pH diagrammja (0,1 M oldott fém).

A kloridion-aktivitás növekedése erősen növeli a Cu(I) ion stabilitását vizes oldatban, így az akár enyhén lúgos közegben is releváns koncentrációban stabil maradhat. A Fe(III) esete hasonló, noha a nagyobb töltéssűrűség miatt lényegesen nagyobb hidrolízises hajlamot mutat, amit a kloro-komplexek megjelenése csak kisebb mértékben tud mérsékelni.

Az eredmények alapján a Cu(I) elválasztása kedvezőbb lehetne a fő elemek mellől, azonban ehhez redukálni kell az oldatot. Ez viszont azzal jár, hogy a vas Fe(II) állapotba kerül, ami már nem választható el hatékonyan a Co, Ni és Mn mellől. Így technológiai szempontból célravezetőbb a Fe(III) – Cu(II) rendszer alkalmazása. Ebben az esetben a Fe(III) a kloro-komplexek hatására a vártnál kissé nagyobb pH-n hidrolizál, míg a Co, Ni és Mn fémek hidrolízis-tartománya érdemben nem tolódik el a gyenge komplexképző hajlamuk miatt.

A gyakorlati megvalósítás során kritikus tényező, hogy a nagy ionpotenciálú fémek hidrolízisekor gyakran összetett szerkezetű, nagy térfogatú és amorf csapadék képződik. A folyamat kezdetén az oxaláció dominál, a fémionok között hidroxó-hidak (OH^-) jönnek létre, polimerizálva a rendszert [106]:



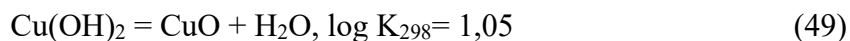
A Fe(III) és az Al(III) esetében a fémionok hidroxid-hidakon keresztül kapcsolódnak össze, dimereket, trimereket, majd hosszú láncokat alkotva [107]. Mivel ezen ionok kinetikailag gyorsan bontják a vizet, nincs idő rendezett kristályszerkezet kialakulására. A gyorsan növekvő, amorf vas-hidroxid háló magába zárhatja az oldatfázis értékes fémionjait; ez a jelenség az okklúzió. Ezzel szemben a Fe(II) hidrolízise lassabb, így jól szűrhető, kis víztartalmú, brucit-típusú hexagonális rács jön létre. Hasonlóan kedvező kristályos szerkezet jellemezi a Co(II), Ni(II) és Mn(II)

csapadékait is. Az Al(III) hidrolízise kiemelkedően nagy töltéssűrűsége miatt metastabil Al-13 klaszterek $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ kialakulásához vezet [108]. Ez a forma kiváló koagulálószer, így a vasas csapadék után leválasztva elősegítheti a flokkulálást, javítva az ülepedést és a szűrhetőséget. Előállításához leginkább a lassabb hidrolízis szükséges, azaz a semlegesítőszer mérsékelt adagolása.

Általános trend tehát, hogy a Me(III) és Me(IV) forma nehezen szűrhető, amorf csapadékot ad, amely kezelésére szükséges felkészülni a gyakorlati elválasztások során. Azonban a csapadékok szűrhetősége oxolációval is javítható [109], melynek során a hidroxó-hidakból vízmolekula lép ki, és stabilabb oxo-hidak jönnek létre:

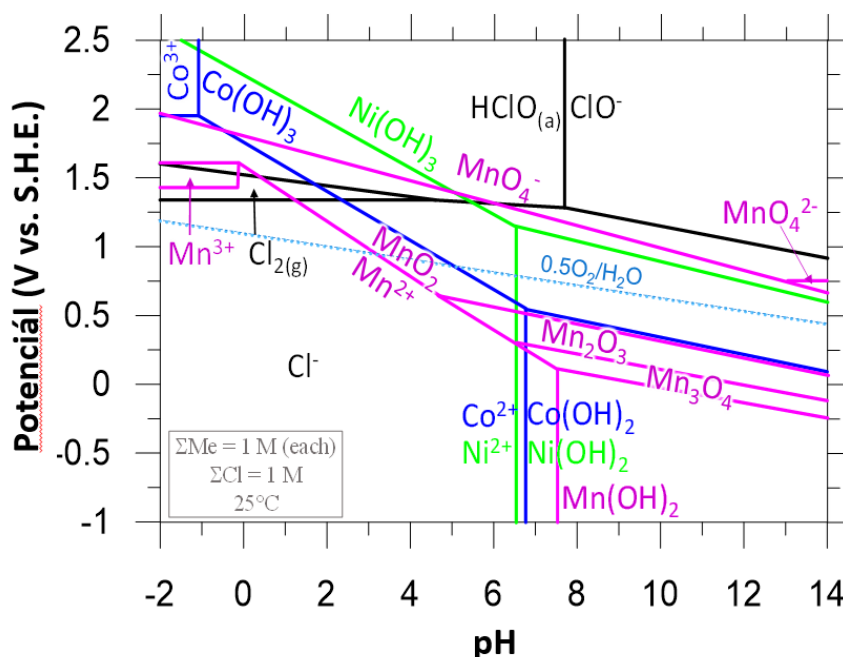


Ez a folyamat felelős a csapadékok „öregedéséért” és a sűrűbb oxidszerkezet kialakulásáért, ami magasabb hőmérsékleten végzett keveréssel gyorsítható. Ennek kapcsán fontos kiemelni, hogy a Cu(II) esetében (d^9 konfigurációja miatt), a jelentős Jahn-Teller torzulás feszült és instabil rácsot eredményez [106]. Itt az oxoláció rendkívül gyors, és az alábbi autokatalitikus reakcióhoz vezet [110]:



A folyamat során a kezdeti élénkkék hidroxid – a CuO magok megjelenését követően – viszonylag rövid idő alatt fekete oxiddá alakul, különösen emelt hőmérsékleten.

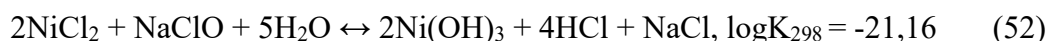
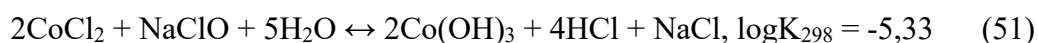
A csapadékképződési folyamatokon túl a redox-viszonyok feltérképezése nem csupán elméleti jelentőségű; közvetlen információt szolgáltat a szelektív elválasztáshoz szükséges oxidálószer megválasztásához és a kívánt oxidációs fokozat eléréséhez. Kloridos közegben technológiai szempontból kifejezetten előnyös a klóralapú oxidáló reagensek alkalmazása, mivel a klór rendkívül sokoldalú (diverz) oxidálószerként viselkedik, amelynek kémiai potenciálja és reaktivitása a pH-érték függvényében finomhangolható. A savas oldatok szelektivitását tovább árnyalják a redox-egyensúlyok. A Co-Ni-Mn-Cl-H₂O rendszerben a redox-potenciál (E) és a pH értékeitől függő stabilitású ionokat és vegyületeket mutatja a 29. ábra E -pH diagramja. A klór bázisú oxidálószerrel végzett oxidáció alkalmas lehet akár a Mn-Co-Ni elválasztására is.



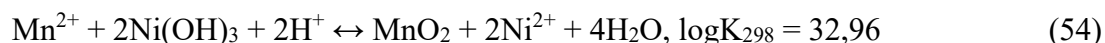
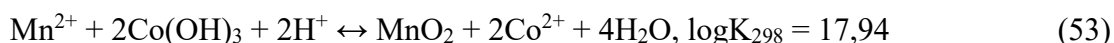
29. ábra A Co-Ni-Mn-Cl kombinált E-pH diagramja.

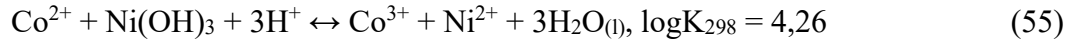
A pH növekedésével a klór fokozatosan erősödő oxidálószerként kezd viselkedni, és az oldott Cl_2 hipoklórossavvá, majd hipoklorit-ionokká (ClO^-) alakul. Ezek alapján kézenfekvő lehet a hipoklorit alapú reagens, mint a NaClO (ipari hipó), vagy a $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (klórmész). Ezek könnyen elérhetőek a kereskedelemben.

Az oldatban lejátszódó oxidációs reakciók felírhatók az alábbi módon:



A termodinamikai adatok alapján a Mn^{2+} oxidációja MnO_2 csapadék képződésével a leginkább preferált folyamat, ezt követi a Co^{2+} , majd végül a Ni^{2+} oxidációja trihidroxid csapadékokká. A szelektivitás a pH-tól is függ. Noha a Co és Ni oxidációjának egyensúlyi állandói alacsonyok, a folyamat hatékony maradhat, mivel a keletkező fázisok csapadékként azonnal távoznak az oldatból. Látható az is, hogy a reakciók során felszabaduló sav (H^+ ionok) miatt azonban folyamatosan kontrollált semlegesítés szükséges. A szelektivitást tovább fokozzák a fémek közötti másodlagos redox-reakciók: a Mn(II) képes redukálni mind a Co(III), mind a Ni(III) részecskéket, míg a Co(II) redukálja a Ni(III)-at:





Ez a jelenség nemcsak a kicsapás során lehet hasznos, hanem a termékek dúsító mosásánál (scrubbing) is alkalmazható, elméletileg eltávolítva az együtt-kicsapódott Co-t és Ni-t a Mn-csapadékból, illetve a Ni-t a Co-termékből.

Alapvetően tehát a direkt hidrolitikus és az oxidatív hatással kombinált hidrolitikus precipitációs eljárások is alkalmasak lehetnek az oldatok tisztítására és a Co, Ni, Mn fémek elválasztására. Az eljárás szelektivitása és hatékonysága azonban kritikus mértékben függ a folyamatparaméterek — így különösen a pH, a hőmérséklet és a sztöchiometriai arányok — szigorú szabályozásától. Az ipari méretnövelés (scaling-up) sikeressége érdekében indokolt a folyamatok termodinamikai és kinetikai modellezése. A szimulációs vizsgálatok lehetővé teszik a komplex, többkomponensű rendszerekben végbemenő fázisegyensúlyok jelzését, ezáltal minimalizálható a vegyszerfelhasználás és optimalizálható a kinyerési hatások. A fémek hidrolitikus precipitációját azonban számottevően képes befolyásolni az aktuális fémkoncentráció és a precipitációhoz használt reagens minősége is.

A modellezés alapját képezi az alábbi gondolatmenet: a pH növeléséhez magának az oldószernek az egyensúlyát is el kell tolni. A pH emelésével a hidroxidionok koncentrációja nő, így a szükséges anyagmennyiség-változás a kezdeti állapothoz képest felírható az alábbi módon, az ionok moláris koncentrációit szögletes zárójelbe tett képletekkel jelölve:

$$\Delta n_{\text{OH}^-} = V \left([\text{OH}^-]_{\text{aktuális}} - [\text{OH}^-]_{\text{kezdeti}} - ([\text{H}^+]_{\text{aktuális}} - [\text{H}^+]_{\text{kezdeti}}) \right) \quad (56)$$

Ahol V az oldat térfogata. Minden mól kicsapódott fémion ν mól OH^- iont visz magával a szilárd fázisba. Ha a fém kicsapódott mennyisége:

$$\Delta n = V(c_0 - [c_{\text{Me}^{\nu+}}]) \quad (57)$$

akkor a csapadékra fordítódó lúgmennyiség:

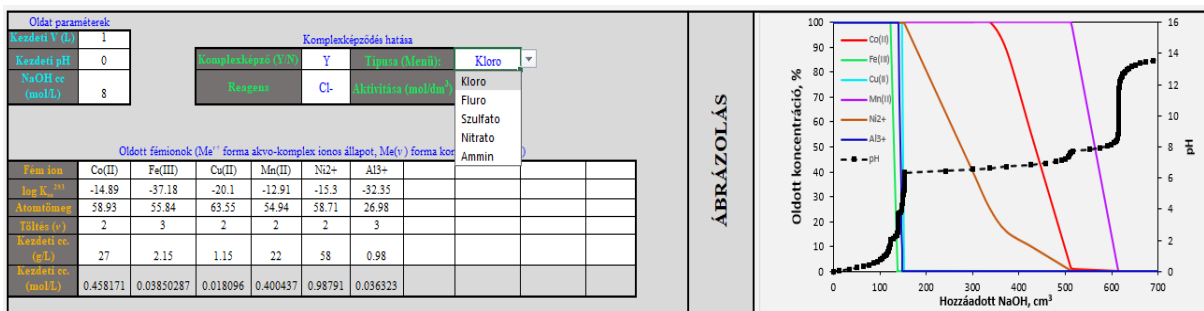
$$\Delta n_{\text{OH}^-, \text{csapadék}} = V_0 \cdot \sum (v_i \cdot \Delta c_{\text{Me}, i}) \quad (58)$$

Végül ezt az összesített mólmennyiséget át kell váltani a beadagolt NaOH oldat térfogatára. Ha figyelembe vesszük azt a hígulást is, amit a beadagolt lúg okoz a rendszer teljes térfogatát növelve, a pontos kifejezés a lúgszükségletre az alábbi lesz:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{(\Delta n_{\text{OH}^-, \text{víz}} + \Delta n_{\text{OH}^-, \text{csapadék}})}{(c_{\text{NaOH}^-} ([\text{OH}^-]_{\text{aktuális}} - [\text{H}^+]_{\text{aktuális}}))} \quad (59)$$

Az algoritmussal azt számítjuk ki, hogy ahogy adagoljuk a NaOH-t, hogyan emelkedik a pH, és azon a pH-n mennyi fémion maradhat oldatban maximum. Ebből a maradék oldott hányad is közvetlenül számítható.

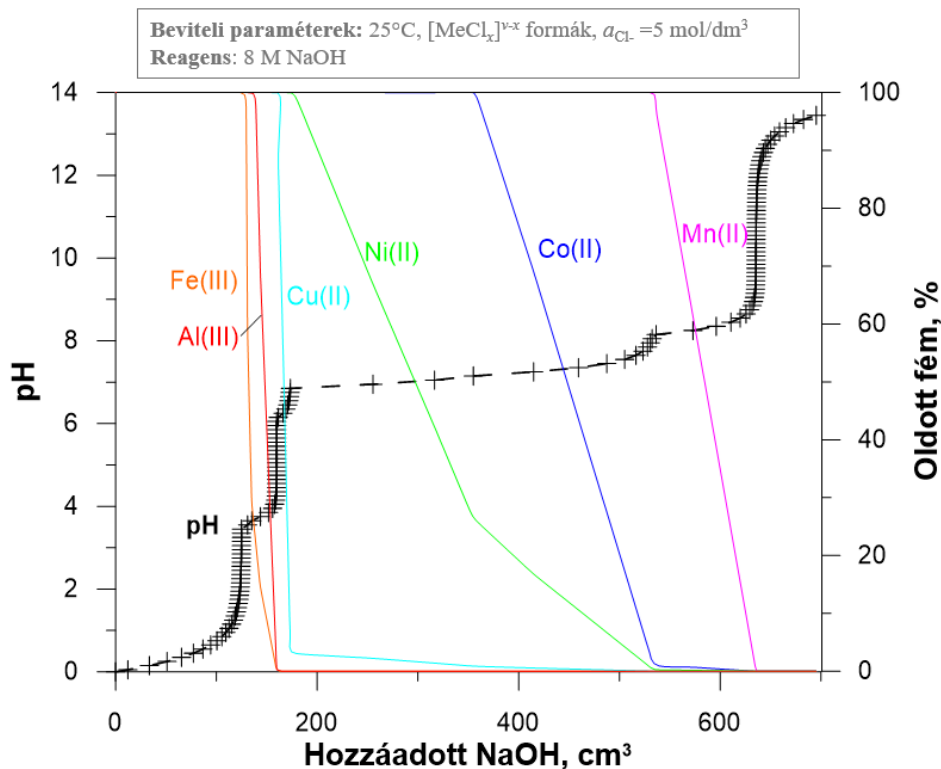
Erre a folyamatra készítettem egy Excel-alapú algoritmust (HPS – Hydrolytic Precipitation Simulations), amely a Brown és Ekberg által összegyűjtött termodinamikai adatbázis [105] vonatkozó stabilitási állandóit tartalmazza. Az adatbázis megfelelő adattömbjeit az algoritmus adatbeviteli (30. ábra) illetve az eredmények az ábrázolási területeken azonnal megjelennek. Lehetőség van számításba venni a komplexképződés hatásait is, amely csökkenti az akvo-ion aktivitását, azaz növeli az (47) reakció egyensúlyi állandójának értékét, tehát nagyobb pH érték felé tolja el a hidrolízist.



| Víz ionszorzat | | | | Co(II) | | | | Fe(III) | | | | Neutralizáló reagens | |
|----------------|---------------------------------------|--|-----------------|----------|--------------|--------------|-------------|------------|--------------------------------|--------------|-------------|----------------------|---------------------------|
| pH | a _{H+} , mol/dm ³ | a _{OH-} , mol/dm ³ | Víz OH egyenleg | Me Max | Me oldott, % | Me precip, % | Me Oldott % | Me Max | Me oldott, mol/dm ³ | Me precip, % | Me Oldott % | NaOH V (L) | NaOH V (cm ³) |
| 0 | 1 | 1E-14 | 0 | 1.29E+13 | 0.45817 | 0 | 100 | 66069.3448 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 0.05 | 0.891251 | 1.122E-14 | 0.1087491 | 1.02E+13 | 0.45817 | 0 | 100 | 46773.5141 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.012231 | 12.231019 |
| 0.15 | 0.707946 | 1.4123E-14 | 0.2920542 | 6.46E+12 | 0.45817 | 0 | 100 | 23442.2882 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.0335388 | 33.538819 |
| 0.25 | 0.562341 | 1.7783E-14 | 0.4376587 | 4.07E+12 | 0.45817 | 0 | 100 | 11748.9755 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.0511144 | 51.114369 |
| 0.35 | 0.446684 | 2.2387E-14 | 0.5533164 | 2.57E+12 | 0.45817 | 0 | 100 | 5888.43655 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.0655069 | 65.506941 |
| 0.45 | 0.354813 | 2.8184E-14 | 0.6451866 | 1.62E+12 | 0.45817 | 0 | 100 | 2951.20923 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.0772233 | 77.223342 |
| 0.55 | 0.281838 | 3.5481E-14 | 0.7181617 | 1.02E+12 | 0.45817 | 0 | 100 | 1479.10839 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.0867153 | 86.715253 |
| 0.65 | 0.223872 | 4.4668E-14 | 0.7761279 | 6.46E+11 | 0.45817 | 0 | 100 | 741.310241 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.094375 | 94.374995 |
| 0.75 | 0.177828 | 5.6234E-14 | 0.8221721 | 4.07E+11 | 0.45817 | 0 | 100 | 371.535229 | 0.03850287 | 0 | 100 | 0.1005367 | 100.53673 |

30. ábra A HPS (hidrolitikus precipitáció szimuláció program beviteli és ábrázolási területének részletei a kloridos oldatból való precipitáció számításakor.

A modellezéshez a 9. táblázatban szereplőnek megfelelő forró savas oldat összetételét vettem alapul. A számított eredményeket mutatja a 31. ábra.



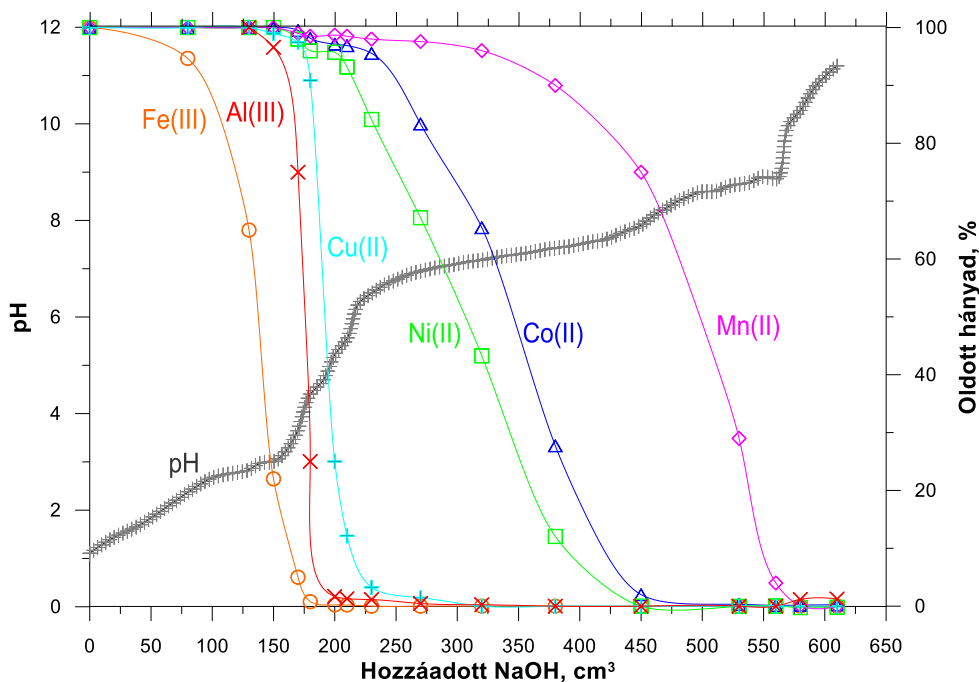
31. ábra A HPS modellel számított Li-ion akkumulátor oldásból származó kloridos oldat precipitációs görbéi (a fekete görbe a bal, a színesek a jobb oldali tengelyekhez tartoznak).

A precipitációs modellezés eredményei definiálják az eljárás elméleti maximális hatásfokát, amely a gyakorlatban kivitelezett frakcionált precipitáció során — a kinetikai gátak és a nem-ideális elegyedési viszonyok következtében — csupán közelítő jelleggel érhető el. A termodinamikai számítások alapján a vas szinte teljes mennyisége (>99,99%) szelektíven eltávolítható a rendszerből, még a fő komponensek (Co, Ni, Mn) precipitációjának megindulása előtt. Kisebb szelektivitási tényező mutatkozik a réz esetében is: a réztartalom 97,5%-a választható le szilárd hidroxid fázisban, mielőtt a nikkelt releváns koncentrációban megjelenne a csapadékban. Az is látható, hogy a Ni–Co rendszer szeparációja — a két fémion hasonló hidrolitikus tulajdonságai és közeli stabilitási állandói miatt — nem valósítható meg teljes szelektivitással. A modell alapján a nikkelt csupán a 76%-a vihető át a szilárd fázisba a kobalt hidrolízisének megkezdődése előtt. Ugyanakkor megállapítható, hogy a teljes Co–Ni mennyiség 98,6%-a kinyerhető kevert hidroxid formájában, mielőtt a mangán precipitációja technológiai szempontból meghatározóvá válna.

Összegezve a folyamat mechanizmusát: a bemutatott eljárás jó hatékonysággal biztosítja a Fe és Al szennyezőelemek eltávolítását a mátrixból, míg a fő komponensek közül a Co és a Ni egy közös hidroxid csapadékfázisban szegregálható a mangántartalmú effluens oldattól.

A következő munkafázis a gyakorlatban kivitelezett hidrolitikus precipitáció laboratóriumi vizsgálata volt. A precipitációs kísérlet eredményei a 32. ábrán láthatók. A 8 M NaOH semlegesítő

oldat adagolása automatikusan perisztaltikus pumpával történt (10 cm³/perc sebességgel), míg a pH regisztrációja szoftveresen volt regisztrálva. A kapott csapadékok koaguláltatása érdekében, hogy a minta analizálható legyen, polimeres flokkuláló szer lett az oldatmintákhoz adva.

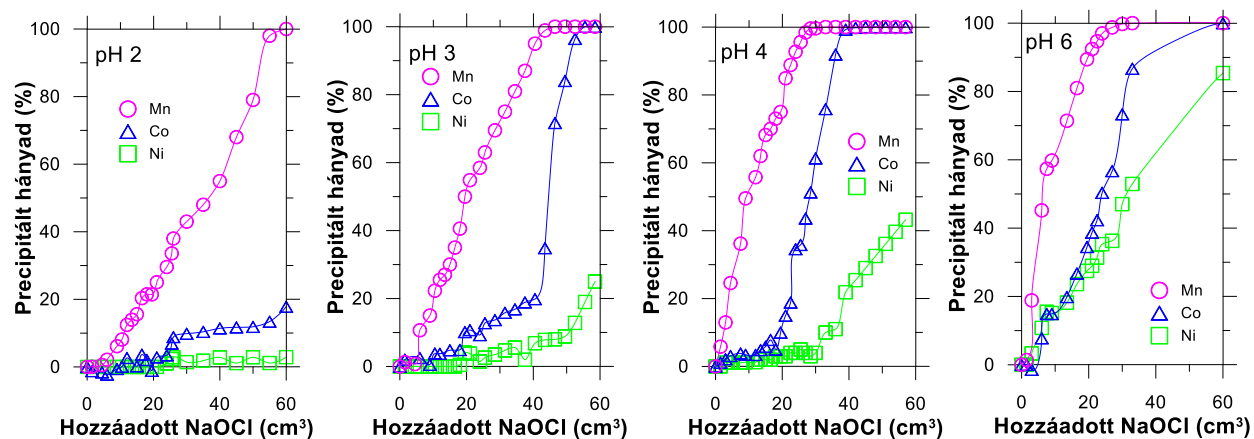


32. ábra NMC blackmass sósavas oldásából származó oldat hidrolitikus precipitációs eljárással történő tisztítása (a fekete görbe a bal, a színesek a jobb oldali tengelyekhez tartoznak).

A kísérlet kezdeti szakaszában a frakcionált precipitáció szelektivitásának maximalizálása érdekében intenzív mechanikai agitáció mellett kis sebességű reagensadagolást alkalmaztam. Az ilyen operatív feltételek célja a lokális pH ugrás minimalizálása és a nukleációs folyamatok kontrollálása volt. Ugyanakkor a Co–Ni és a Mn szétválasztása során – a komponensek nagy kiindulási koncentrációja miatt – hígított oldatokkal történő lassú adagolás már nem jelentett reális technológiai alternatívát, mivel hosszú műveleti időt és kezelhetetlen mennyiségű effluens képződését eredményezett volna. A 32. ábrán látható reális kísérleti eredmények validálják a termodinamikai modellezés 31. ábrán bemutatott eredményét a Fe nagy hatásfokú leválasztása tekintetében, azonban a Cu szinte teljes, >99,5%-os precipitációja során fellépő ko-precipitációs jelenségek következtében a Ni mintegy 7 – 10 %-a is a kicsapódó szilárd fázisba kerül valójában. A vas precipitációja szintén magával vonja a Ni és Co mennyiség ~1,5 – 2 %-át. A Co és a Ni precipitációs karakterisztikája közötti csekély, mindössze 20–30%-os a különbség, valamint a Mn jelentős - körülbelül 30%-os - beépülése a Co–Ni frakcióba korlátozza a fémek egyedi szeparációjának lehetőségeit. Összegezve megállapítható, hogy az alkalmazott direkt hidrolitikus precipitáció módszere alkalmas lehet a Cu, Fe és Al szennyezők hatékony eltávolítására, miközben a fő komponensek egy összetett, kevert Co–Ni–Mn hidroxidos precipitátum formájában nyerhetők ki. A folyamatparaméterek finomhangolásával növelt, de még mindig parciális szelektivitás érhető

el, amely lehetővé teszi a mangántartalom megközelítőleg 70%-ának izolált, nagy tisztaságú frakcióban történő kicsapását. Ezek alapján azonban indokoltá vált az oxidációval kombinált eljárások laboratóriumi vizsgálata, a tiszta Co, Ni és Mn termékek kinyerése érdekében. Majd ezt követően egy optimalizálva kombinált oxidatív-hidrolitikus precipitációs eljárás megalkotása. Ez hatékony lehet a fő komponensek egymástól való elválasztására és egyben termékként történő kinyerésükre is. Az oxidatív precipitációt modell oldatokkal vizsgáltam, amelyeket black mass kioldásából kaptam. Az oldat összetétele: 62 g/dm^3 Ni, $10,21 \text{ g/dm}^3$ Co, $8,82 \text{ g/dm}^3$ Mn volt. A Fe-, Cu-, Al- és Li-koncentráció a folyamat szempontjából elhanyagolhatóan kicsi volt ($<1 \text{ g/dm}^3$). Az oxidáló reagens 150 g/dm^3 NaClO oldat volt, míg a pH-t 10 M HCl és 6 M NaOH csepegtetésével szabályoztam.

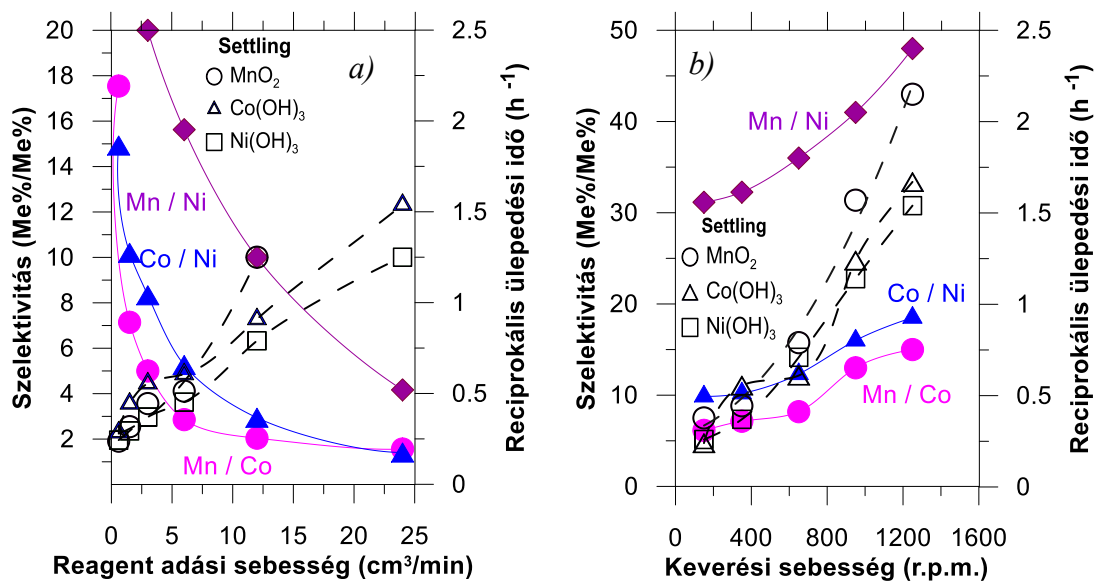
Az oxidatív hidrolitikus kicsapás kinetikai jellemzőit a 33. ábra szemlélteti. Látható, hogy 2-es pH mellett a Co és főleg a Ni hidroxid képződése alig lép fel, pH 6 mellett már nemcsak a Mn kicsapódása zajlik gyors ütemben.



33. ábra A Co-Ni-Mn elválasztása oxidatív hidrolitikus precipitációval beállított pH értékeken.

A mangán pH 2 értéket tartva választható le a legnagyobb szelektivitással, de ez kétszer annyi oxidáló reagens adagolását igényli, mint pH 4-nél. Alacsony pH-n a hipó kevésbé hasznosul, nagyobb hányada alakul – érezhetően is felszabaduló - klórgázzá, ami zömében távozik az oldatból. Ugyanakkor Co-Mn együttes kicsapódása (ko-precipitációja) csak akkor válik számottevővé, amikor az oldat mangánkoncentrációja már jelentősen lecsökkent. Hasonló trend figyelhető meg a nikkellal is, amelynek érdemi kiválása csak a kobalt mintegy 90%-os eltávolítását követően veszi kezdetét. Az elméletinél kisebb elérhető szelektivitás alapvetően a reakcióterület kémiai heterogenitására vezethető vissza. Az oldatba becsapódó reagenscseppek környezetében lokálisan jelentősen magasabb redoxpotenciál és pH-érték alakul ki, mint a jellemző átlag, ami a termodinamikailag nehezebben oxidálható fémionok metastabil kicsapódását eredményezi. Normál körülmények között ezeket a várhatónál korábban levált oxidokat a rendszerben még jelen lévő, könnyebben oxidálható fémionok (például a Mn(II) vagy Co(II)) a korábban részletezett transzfer-redox reakciók révén visszaredukálnák és újra oldatba vinnék.

Azonban amint ezen komponensek koncentrációja egy kritikus szint alá süllyed, a szelektivitást biztosító visszaoldódási folyamat intenzitása drasztikusan lecsökken, rögzítve a szennyező fémeket a szilárd fázisban. Ahogy a 6. fejeztben kifejtésre került, a tri- és tetravalens ionok hidrolízis terméke nagy fajlagos felületű amorf csapadék, ami okklúziós hatás révén magával visz egyéb fémionokat is. Ez látható a kinetikai ábrák karakterisztikájából is. Ezért szükséges vizsgálni a keverési intenzitás hatását is, hiszen intenzívebb keverés mellett a reagens gyorsabban eloszlik az oldatban, csökkentve ezzel az erős oxidációs gócpontok kialakulását. Illetve, a reagens adagolási sebessége is hasonló megfontolásból került vizsgálatra. Az eredményeket mutatja a 34. ábra.

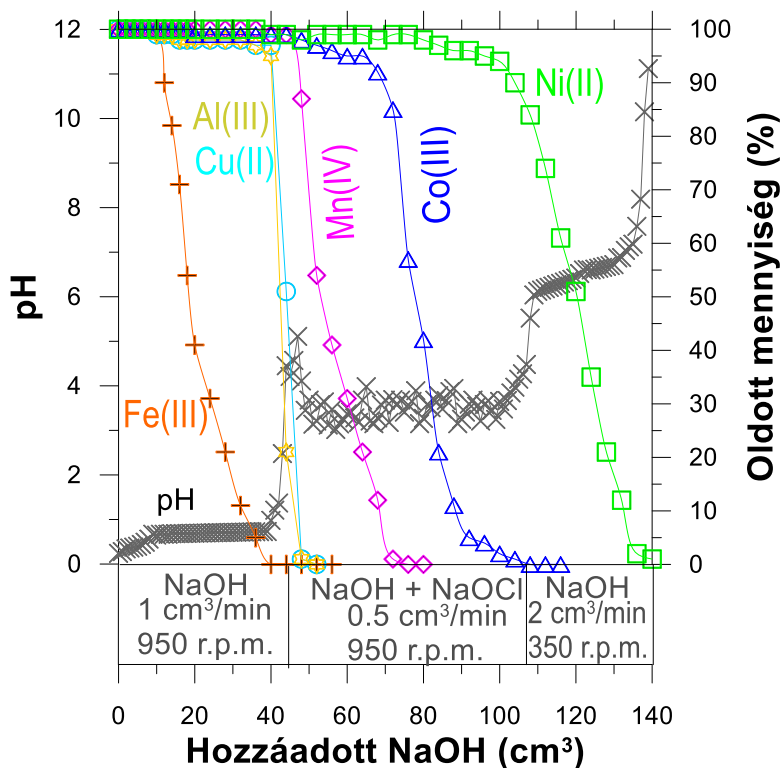


34. ábra Az oxidálószer adagolási sebesség (a) és a keverési intenzitás (b) hatása a szelektivitásra, valamint a csapadék ülepedési sebességére.

A reagens adagolási sebessége és a keverés intenzitása döntő jelentőségű. Noha a reagenscseppek becsapódási pontjánál lokálisan megemelkedő pH és redox-potenciál kedvez a Ni és Co idő előtt meginduló precipitációjának, az adagolások között elegendő időt hagyva, a Mn(II) és Co(II) ionoknak van idejük visszaredukálni a metastabilan kicsapódott Ni(III) és Co(III) részecskéket, ezzel növelve a szelektivitást. Az intenzív keverés segít a reagens gyors elosztásában és javítja a koagulációt is. Utóbbi hatás pedig csökkenti az ülepedési időt és segíti a szűrést.

Az optimális paraméterek meghatározását követően elengedhetetlennek tartottam a teljes, több lépcsőből álló hidrolitikus oldattisztítási folyamat rendszerszintű vizsgálatát. Ezt a munkát a korábban jellemzett oldat sósavval történő visszasavanyításával kezdtem pH 0-ig. Ezt követte a vas szelektív eltávolítása egy gyakorlatilag hasznos módosítással: foszfátonokat adagoltam a rendszerbe foszforsav formájában a mért vaskoncentrációhoz viszonyítva 1,1-szeres sztöchiometrikus mennyiségben n. A stratégia elsődleges célja a vas foszfátos formában történő leválasztása volt. Előzetes kísérleti tapasztalataim ugyanis azt igazolták, hogy a vas-foszfát

lényegesen kedvezőbb ülepitési és szűrési tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a „zselatinszerű” vas(III)-hidroxid. Emellett a foszfátos kicsapás nagy előnye, hogy jelentősen mérsékeli az értékes fémionok nemkívánatos adszorpcióját, így a csapadék kevésbé „ragadhatja magával” a célfémeket az oldatból. A pH-szabályozott leválasztást két szakaszra bontottam a minél pontosabb adatgyűjtés érdekében: Először nagy hígítású, 0,05 M-os NaOH-oldatot alkalmaztam pH 1,5-ig semlegesítve az oldatot. Ez tette lehetővé, hogy a kis koncentrációjú vasionok hidrolízisét egy nagy felbontású, tudományosan jól értelmezhető pH-görbén kövessék nyomon. Ezt követően 1 M NaOH-oldattal folytattam a semlegesítést pH 5-ig. Ebben a tartományban az alumínium és a réz hidrolitikus kicsapódása is maradéktalanul végbement. A folyamat hatékonyságának és szelektivitásának kritikus értékelése érdekében a kísérleteket két párhuzamos ágon futtattam le. Elvégeztem a tisztítást kizárólag NaOH alkalmazásával (hagyományos direkt hidrolitikus út), valamint a NaClO adagolásával kombinált oxidatív hidrolitikus módszerrel is (35. ábra). Ez az összehasonlító vizsgálat szolgált alapul ahhoz, hogy számszerűsíthető legyen az oxidatív módszer szelektivitására gyakorolt pozitív hatása a komplex, többkomponensű rendszerekben. A vaskicsapást 80°C-on végeztem, majd 55°C-on a Co és Mn precipitáció következett, végül a Ni-t 20 °C-on csaptam ki.



35. ábra A precipitáción alapuló elválasztások gyakorlati kivitelezése kombinált oxidatív hidrolitikus precipitációs eljárással.

A kísérleti fázis egyik fontos szempontja a kinyert fémek tisztaságának és az elválasztás hatékonyságának összehasonlítása volt. A direkt hidrolitikus technikával szemben az a kombinált oxidatív hidrolitikus eljárás bevezetése figyelemre méltó előrelépést hozott. A NaClO

adagolásával és a pH pontos vissz szabályozásával sikerült elérni a Co-Ni-Mn frakciók nagy hatékonyságú, meglehetősen éles elválasztását. A Fe kicsapásához foszforsav, illetve célszerűbben nátrium-foszfát reagenst is adagoltam, annak érdekében, hogy alacsonyabb pH-n jól szűrhető csapadék keletkezzen. A pH-t 5,1-ig emeltem NaOH adagolással, így kicsapva a Fe, Cu és Al fémeket, miközben a Ni-veszteség csupán 1,2 % volt. Ezután a pH-t 2,5 – 3 között szabályoztam, hogy a Mn és a Co minél szelektívebben csapódjanak ki. Végül a Ni precipitálható volt hidroxid formában. A folyamat során bebizonyosodott, hogy a szelektivitás kulcsa nem csupán a kémiai reagensekben, hanem a kinetikai körülmények irányításában is rejlik. A nagy fordulatszámú keverés alapvetőnek bizonyult a reagens gyors elosztásához, megakadályozva az adagolási pont környezetében a lokális pH- és redoxpotenciál-ugrásokat, amelyek a nem kívánt fémek idő előtti kicsapódását okozták. A lassú reagens-adagolás lehetővé tette, hogy a metastabilan kicsapódott nikkelt- vagy kobalt-hidroxid a mangán(II) ionokkal való érintkezés során vissza-redukálódjanak és újra oldatba menjenek, tovább finomítva a végtermék tisztaságát. A szűréssel elválasztott termékek elemi összetételét mutatja az 13. táblázat.

13. táblázat A kombinált oxidatív hidrolízissel kapott nyers csapadékok kémiai összetétele

| Element | Concentration (%) | | | | |
|---------|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | FePO ₄ | MnO ₂ | Co(OH) ₃ | Ni(OH) ₂ | Ni(OH) ₃ |
| Co | 0,136 | 3,55 | 96,59 | 0,215 | 0,211 |
| Ni | 0,494 | 1,845 | 3,214 | 99,76 | 99,77 |
| Mn | 0,112 | 94,48 | 0,187 | 0,013 | 0,011 |
| Fe | 98,16 | 0,012 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Cu | 0,035 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| Al | 0,957 | 0,011 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Li | 0,009 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |

Noha a kombinált reagensekkel végzett kicsapás már önmagában is éles elválasztást eredményezett, a közvetlenül nyert csapadékok tisztasága (13. táblázat) dúsító mosási lépésekkel (úgynevezett *scrubbing*-gal) tovább finomítható. Ez a finomhangolás kulcsfontosságú lépés a „battery-grade” minőség elérése felé vezető úton.

A dúsító mosást a fémek specifikus kémiai tulajdonságait kihasználva végeztem el:

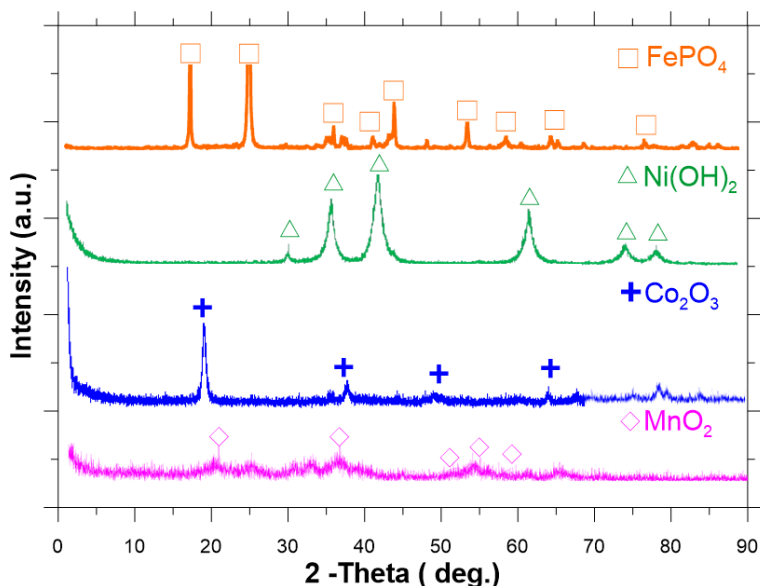
- **Mangán-csapadék:** Savas Mn(II)-oldattal (20g/dm³ MnCl₂, 0,1 M HCl) kezeltem 80 °C-on az értékes fémek magasabb rendű hidroxidjainak visszaoldására.
- **Kobalt-csapadék:** Hasonló módon, savas (20g/dm³ CoCl₂, 0,1 M HCl) oldatban tisztítottam a Ni kísérelő visszaoldására.

- **Vas-foszfát:** Esetében a végső tisztaságot és a kristályvíz eltávolítását 600 °C-on végzett kalcinálással biztosítottam.

Ezen eljárások során a csapadékba zárt idegen fémionok a korábban részletezett redox-reakciók révén megfelelő szelektivitással visszaoldódtak, így növelve kihozatalokat és a szilárd fázis tisztaságát. A finomított termékek kémiai analízise (14. táblázat és 36. ábra.) igazolta a módszer sikerességét. A black mass frakcióból kiindulva, a teljes kinyerési hatékonyságok jónak tekinthetők a kísérleti eredmények alapján.

14. táblázat A finomított precipitációs termékek kémiai elemösszetétele

| Element | Concentration (%) | | | | |
|---------|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | FePO ₄ | MnO ₂ | Co(OH) ₃ | Ni(OH) ₂ | Ni(OH) ₃ |
| Co | 0,041 | 1,89 | 98,78 | 0,11 | 0,17 |
| Ni | 0,019 | 0,19 | 0,98 | 99,87 | 99,8 |
| Mn | 0,018 | 97,89 | 0,23 | 0,016 | 0,021 |
| Fe | 99,85 | 0,02 | <0,01 | n,d, | n,d, |
| Cu | 0,034 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Al | 0,037 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Li | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |



36. ábra A kombinált precipitációs eljárással kinyert termékek XRD spektrumai.

Az XRF eredmények is alátámasztják, a 10.2 fejezetben tett feltételezéseket, miszerint a MnO₂ kristályos jellege nagyon csekély, még a szárító hőkezelés során sem alakul át kristályossá, ellenben a Co(OH)₃-dal.

Az eddigi „Proof of Concept” vizsgálatok igazolták az oxidatív hidrolitikus precipitáción alapuló elválasztási és kinyerési eljárás működőképességét, azonban rávilágítottak a technológiai korlátokra is. A vasleválasztásnál használt foszfátos reagens adagolása nehezen szabályozható; egy minimális túladagolás is Co és Ni veszteséget okoz. A MnO_2 -csapadék kedvezőtlen ülepedési tulajdonságai és jelentős kobalt megkötése, valamint a rézleválasztás korlátozott (95–97%-os) szelektivitása további lehetőségek vizsgálatát teheti szükségessé. Emellett a NaOH és NaClO alkalmazása sóterhelést (NaCl) és lokális pH-gradienseket okoz, ami a homogén nukleáció miatt nehezen szűrhető, finomszemcsés terméket eredményez. Ezen megfontolások alapján az eljárást az alábbi irányokba fejlesztettem tovább:

Semlegesítő reagens: NaOH helyett NiCO_3 alkalmazása. Ez az enyhébb hatású reagens megakadályozza a hirtelen pH-ugrásokat, szemcsés jellege pedig elősegíti a heterogén nukleációt. További előnye, hogy nem visz idegen iont a rendszerbe.

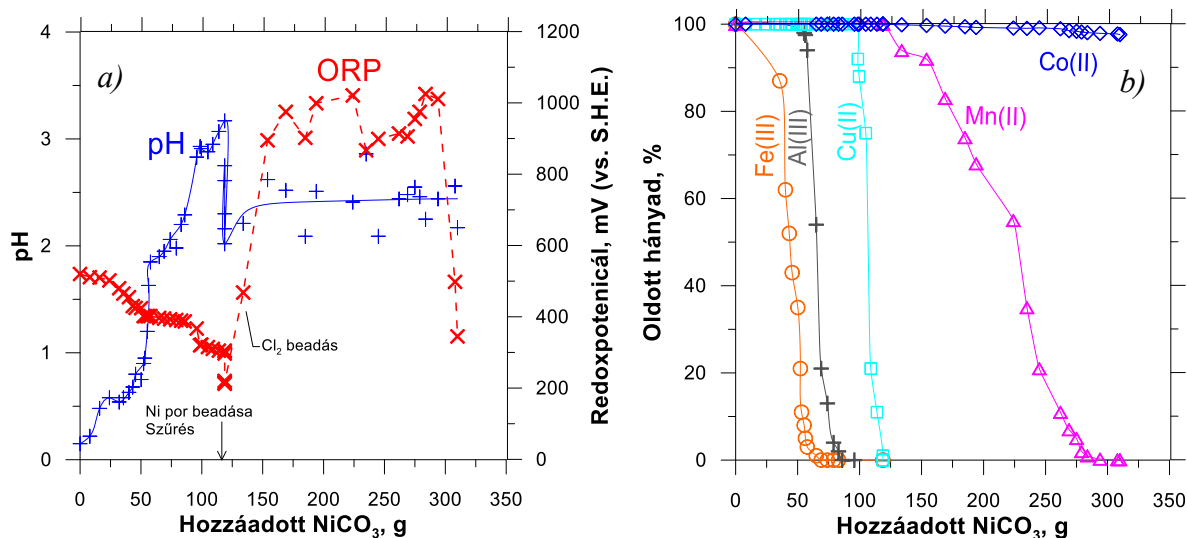
Oxidáló reagens: Klórgáz buborékoltatása. A folyamatos redox potenciál (Oxidation/Reduction Potential - ORP) monitorozás mellett biztosított precíz redoxpotenciál növeli a precipitáció szelektivitását, miközben az oldatba nem kerül idegen ion.

Magas hőmérséklet: Az emelt hőmérséklet ($70\text{--}75^\circ\text{C}$) kedvez az oxalációs folyamatoknak, sűrűbb csapadékszerkezetet és ezáltal jobb szűrhetőséget, valamint nagyobb szelektivitást biztosít.

Kétlépcsős rézkicsapás: Első lépésben részleges pH-emelés történik NiCO_3 adagolásával (pH 4,5-ig), majd a maradék – viszonylag kevés - réztartalom eltávolítása finomtisztítással, tiszta Ni-porral végzett cementálással valósul meg.

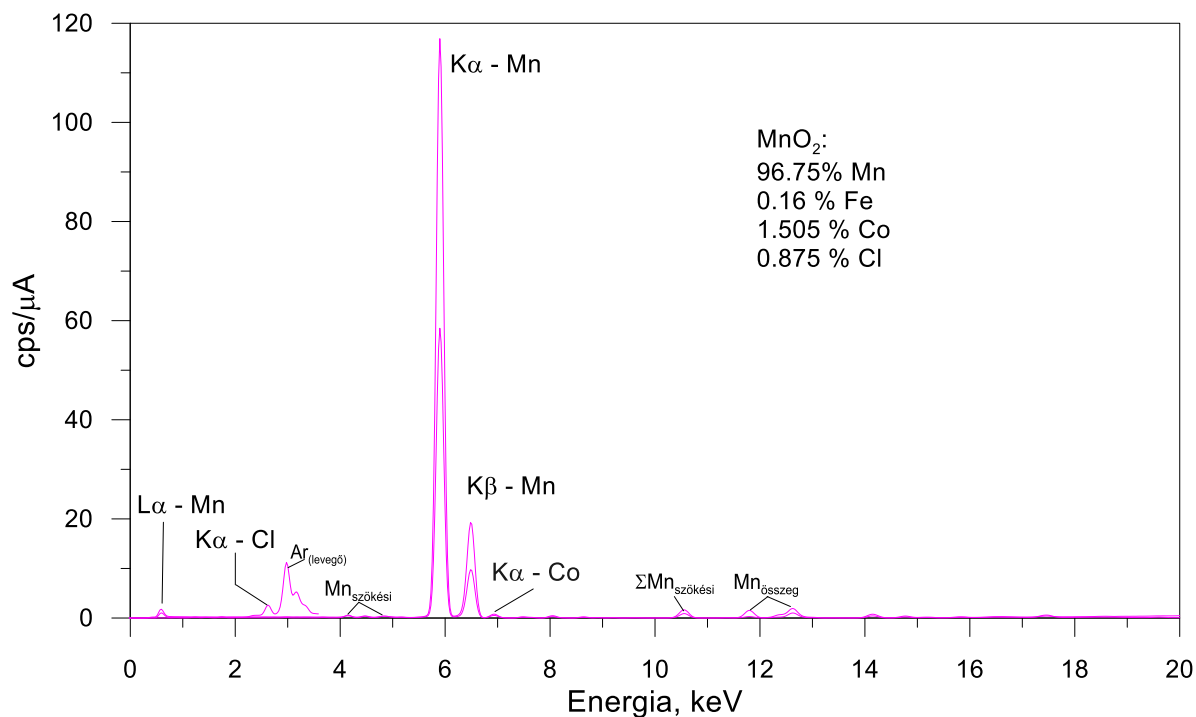
Ez a módosított megközelítés lehetővé teszi a szennyező-eltávolítás szelektivitásának a maximalizálását az ioneqyensúly felborítása nélkül. Mivel a magasabb oxidációs fokozatú kobalt-csapadék szűrése nehézkes, az oxidatív precipitáción alapuló Co-Ni elválasztás technológiailag nem előnyös. A precipitációs eljárás elsődleges célja tehát a szennyezők szelektív eltávolítása lehet a Co-Ni-Mn mátrix mellől, valamint a tiszta MnO_2 kinyerése.

A gyakorlatban megvalósított, pontos ORP-kontroll mellett végzett precipitációs eljárás folyamatát a 37. ábra szemlélteti.



37. ábra Az ORP kontroll mellett végzett módosított oxidatív hidrolitikus precipitációs oldattisztítási eljárás során a redox potenciál és a pH változása (a), valamint az oldatban maradó fémkoncentrációk (b) (70°C).

A folyamat kezdetén a rendszer redox potenciálja (ORP) mérsékelten magas (~520 mV), mivel a Fe(III) és a Cu(II) kloridos közegben is erős oxidálószerként viselkedik. A Fe(III) precipitációja pH 0,5–0,8 között zajlik le, ami az ORP értékét ~400 mV-ra csökkenti. Ezt követi az Al leválasztása pH 2-nél, majd a Cu(II) kicsapása pH 3 környékén. Amikor a rézkoncentráció 150–200 ppm-re csökkent, a maradékot nikkelporral cementáltam ki. A Ni-por mérsékelt redukáló hatása miatt az ORP ~200 mV-ra esett vissza. A túlzott Ni-por felesleg kerülendő, mivel felléphet hidrogén fejlődés, ami mellett a rézcementálás még hatékonyabb is lehetne, de jelentősen növelné a nikkelfogyasztást is. A cementálást követően – miután az XRF-méréssel már nem volt kimutatható réz az oldatban – a szuszpenziót átszűrtem. A szűrletet sósavval pH 2-re savanyítottam, majd megkezdtem a klórgáz buborékoltatását. A MnO₂ kicsapódása során fellépő pH-emelkedést NiCO₃ adagolásával szabályoztam. A 950–1000 mV potenciáltartományban végzett elválasztás kiemelkedő szelektivitást mutatott: a kobaltvesztés mindössze 1,76% volt. Ez a precíz ORP-szabályozásnak és a magas hőmérsékleten kialakuló, tömör MnO₂ szerkezetnek köszönhető, amely minimális kobaltot zárt magába. Ahogyan az 38. ábra EDXRF elemzése is mutatja az így kapott terméket fémes elemek közül csupán a Co és kisebb mértékben a Fe szennyezi. A Cl jelenléte miatt megállapítható, hogy tapadó oldat vagy bezárt oldat is lehet jelen.



38. ábra Az ORP szabályzással leválasztott Mn csapadék EDXRF elemzése.

Az oxidatív precipitáció tehát hatékony módszer a mangán Co-Ni mátrixból történő eltávolítására. A továbbiakban az ioncserés elválasztásokat elemzem, mind önálló technológiaként, mind a precipitációval integrált rendszerben.

11. Célzott ionelválasztások fejlesztése komplex anioncserével

Az anioncserén alapuló szeparációs folyamatok tervezése során kettős megközelítést alkalmaztam. Elsődleges célom az ioncserés eljárás önálló alkalmazhatóságának vizsgálata volt a teljes fémelválasztási sor megvalósítására. Ugyanakkor egy másik releváns fejlesztési irányt jelenthet az eljárás precipitációs műveletekkel történő integrálása is, ami egy összetettebb, de tökéletesebb elválasztásokat biztosító alternatívaként szerepelt másodlagos célként. Egy hibrid technológiai konfigurációban az anioncserés elválasztás és az elő- és/vagy utó-precipitáció egymást kiegészítve biztosíthatja a szelektivitás növelését. Míg a precipitáció alkalmas a nagy tömegű szennyezők (például Fe, Al) hatékony előzetes eltávolítására, addig az anioncserés szorpció a finomtisztítási szakaszban, illetve a hasonló kémiai tulajdonságú fő komponensek (például az átmenetifémek) érzékenyebb szétválasztásában tölthet be meghatározó szerepet. Az elválasztási stratégia optimalizálása során tehát mind az önálló, mind a kombinált műveleti rendszerek hatékonyságát mérlegelni kell a kihozatalok és a termékek tisztasága függvényében.

Az anioncserés szeparáció alapjait az 1950-es években Kraus és Nelson fektették le [111] [112] [113] [114], kezdetben radioaktív izotópok, majd számos átmenetifém megoszlási hányadosainak meghatározásával és ioncserés elválasztások kivitelezésével. Munkájuk azonban főként híg oldatokra korlátozódott, és a technológiai alkalmazhatóságot nem vizsgálták. Ráadásul a kromatográfias oszlopokkal végzett radiometriás méréseken alapuló adatok pontossága sok esetben megkérdőjelezhető. Az 1990-es évektől Japánban végzett pontosabb szakaszos egyensúlyi módszerrel Kékesi és munkatársai pontosították és kiterjesztették a kloridos oldatokban érvényes anioncserés megoszlási adatokat. Továbbá, kromatográfias oszlopokkal módszereket fejlesztettek ki ultra-nagy tisztaságú fémek előállítására [115] [116] [89] [88]. Az anioncserés kromatográfias elválasztások lehetőségét később a fémtartalmú hulladékoldatok feldolgozására vizsgálták, mint a horganyzási páclevélek [117] és az LCD kijelzők [118]. Mivel a Ni, Mn és Al elemekre vonatkozóan továbbra is hiányoznak a releváns adatok, a mérések pedig kizárólag 25°C-ra korlátozódnak, a lítiumion-akkumulátor hulladékok hidrometallurgiai feldolgozására adaptált eljárások vizsgálata elengedhetetlen.

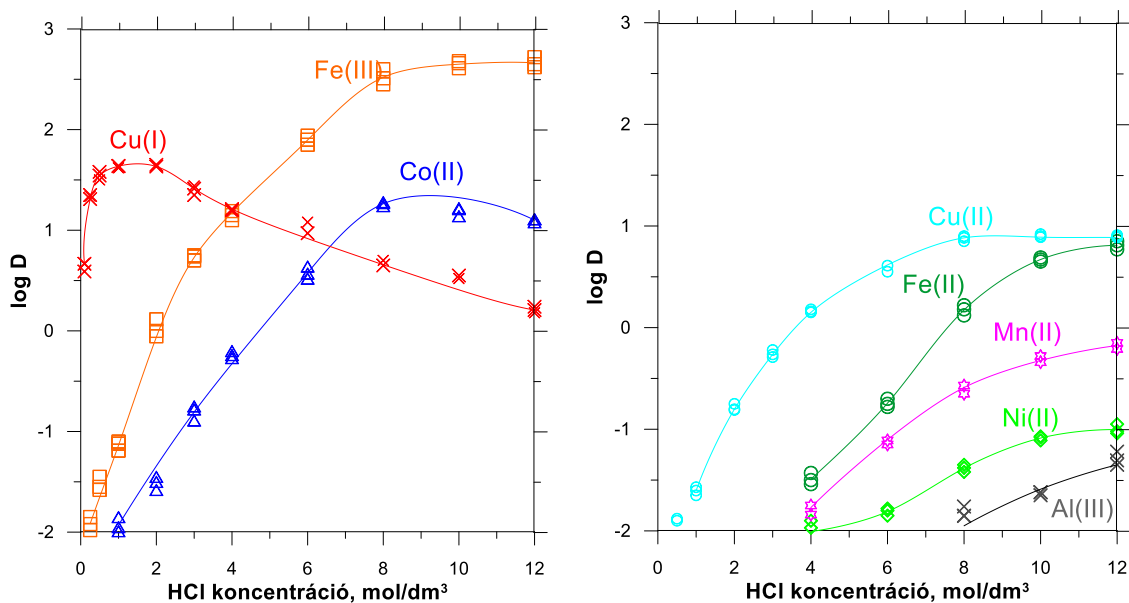
11.1 Az ionelválasztások egyensúlyi és kinetikai vizsgálata

11.1.1 Megoszlási és elem-specifikus kapacitás vizsgálatok

A Li-ion akkumulátorok feldolgozása során keletkező nagy mennyiségű oldat tisztítása jelentős mennyiségű anioncserélő gyantát igényel. Az iparilag releváns eljárás tervezéséhez meghatároztam a hiányzó és ellenőriztem a már ismert egyensúlyi megoszlási függvényeket az adott rendszerben fontos esetekben. A vizsgálatokhoz erősen bázikus (I-es típusú), trimetil-ammónium $[-N(CH_3)_3^+]$ csoportot tartalmazó gyantákat alkalmaztam. Ezek bázikus karaktere erősebb a II-es típusú (etanol-amin funkciós csoportú) gyantákénál, és lényegesen jobban ellenállnak a magas hőmérsékletnek. A mérésekhez Varion AT-660, Dowex X1 és Mitsubishi

Relite A1 típusú gyantákat használtam párhuzamos kísérletekben. Elsőként a forró savas oldási fázis szempontjából releváns sósavas oldatokban fellépő ioncserés megoszlásokat vizsgáltam, majd áttértem a neutrális oldás során keletkező tömény NiCl_2 oldatokra.

A fémek egyensúlyi anioncserés megoszlási függvényeit a 39. ábra szemlélteti. Az eredmények alapján az elemeket két csoportba soroltam az ioncserés egyensúlyi megoszlási koefficienseik (D) alapján. Ez a jellemző a gyanta és a vele érintkező oldat fázisokban érvényes fémkoncentrációk (mol/dm^3) viszonyát jelenti. Az erősen kötődő fémek $\log D$ görbéi meghaladják az 1-es értéket, míg a gyengén kötődő fémeké a vizsgált HCl-koncentráció tartományban végig 1 alatt marad. A 0 érték mindkét fázisban egyező térfogati koncentrációt jelent egyensúlyban.



39. ábra A Fe, Cu, Mn, Ni, Co és Al anioncserés megoszlási függvényei.

A különböző erősen bázikus gyantatípusok közötti eltérés minimális, a mért megoszlások közel azonosak. A Cu(I-II), a Fe(II-III) és a Co(II) megoszlási függvényei jó egyezést mutatnak a szakirodalmi adatokkal (Kékesi és munkatársai, DIAION SA10A). Ugyanakkor, míg a korábbi kutatások (Kraus és Nelson, Kékesi és Isshiki) a Mn-t, Ni-t és Al-ot egyáltalán nem kötődő elemeknek tekintették, a 39. ábrán látható eredményeim igazolják, hogy ezek a fémek is képesek bizonyos fokú anioncserés szorpcióra. Természetesen $\log D < 0$ értékek viszonylag kis, gyakorlatilag akár elhanyagolható mennyiségű fém gyanta fázisba átlépésének felelnek meg.

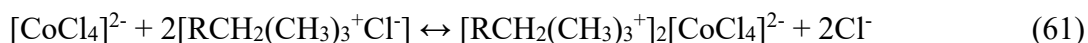
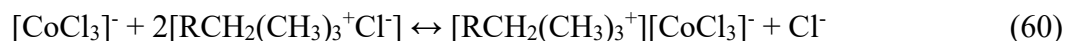
Az Al(III) esetében csak igen nagy sósavkoncentráció mellett tapasztalható minimális ($\log D \ll -1$, azaz tizedrésznél kisebb mértékű) kötődés, és a Ni(II) kötődési hajlama sem sokkal nagyobb. Ilyen tömény sósavas oldatban a kloro-komplex képződést nemcsak a magas kloridion-aktivitás, hanem a víz alacsony aktivitása is segíti (8 M HCl esetén $0,42 \text{ mol}/\text{dm}^3$; 12 M esetén $0,13$

mol/dm³). A vízhiány miatt a centrális kation ligandum-szférájában a kloridionok könnyebben kiszorítják a vízmolekulákat a hexa-akvo komplexből. A folyamat megértéséhez kulcsfontosságú továbbá a Donnan-kizárás [119] [120] figyelembevétele. Míg híg oldatokban a gyanta hatékonyan távol tartja a fix ammin funkciós csoportokkal azonos töltésű ionokat, tömény sósavban (8–12 M) a külső „ionnyomás” legyőzi az elektrosztatikus gátat. Az ozmotikus nyomáskülönbség hatására a sósav – vagy akár az AlCl₃, NiCl₂ - behatol a gyanta pórusaiba, ami megváltoztatja a belső fázis kémiai környezetét, elősegítve a Ni(II) és Al(III) kloro-komplexeinek kialakulását és megkötődését.

A log*D* görbék alapján egyértelmű, hogy a Co, Ni, Mn, Cu és az egyéb kísérőelemek anioncserével elválaszthatók. Mivel a gyantatípusok között nem mutatkozott szignifikáns különbség, a további kísérleteket Dowex gyantával végeztem.

A technológiai anyagmérleg szempontjából kritikus a gyantakapacitás ismerete, amelyre vonatkozóan csak kevés szakirodalmi adat áll rendelkezésre [104]. Kékesi és Isshiki matematikai modellezéssel, a log*D* görbék csúcspontja utáni lefutásából (slope analysis) számították az adszorbeált ionok töltését és a ez alapján az anioncserélő gyanta kapacitást. Ez a megközelítés azonban aggályos a gyakorlatban, hiszen a log*D* meghatározása során alkalmazott híg oldatok a gyanta elméleti kapacitásának tizedét sem használták ki. Így ezen adatok nem reprezentálhatják a közel telítettségnek megfelelő viszonyokat.

Az anioncserés folyamat az alábbi reakcióegyenletekkel írható le a kobalt példáján:



Látható, hogy míg az egyszeres töltésű ionnál a névleges kapacitás (pl. 1,35 mol fém/dm³ gyanta) teljesen kihasználható, a kétszeres töltésű ionnál ez az érték feleződik. A Le-Chatelier elvnek megfelelően, az egyensúlyi állandón keresztül a jobb oldalon kilépő kloridionok nagy koncentrációja is gátolja a folyamatot, ami a 39. ábrán látható tetőpontig gyakorlatilag maximális - eredő töltést elérő Cu(I) és Co(II) esetében a megoszlási függvény csökkenő szakaszát is magyarázza.

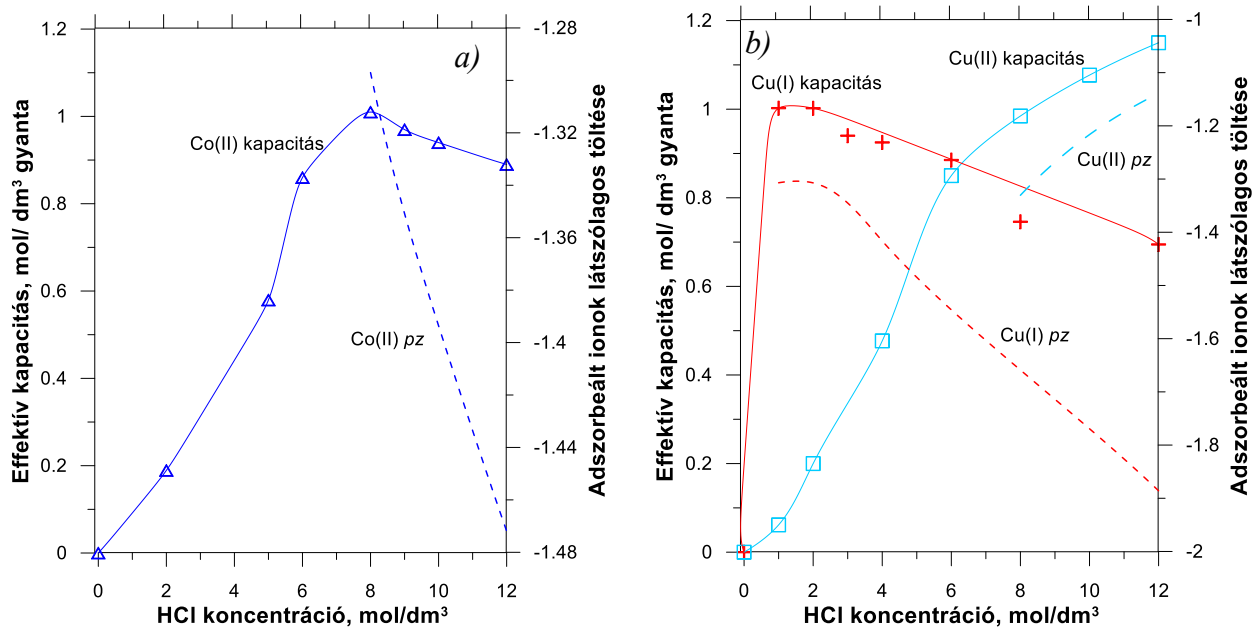
A tömény sósavas tartományban fellépő további kémiai folyamatok közül kiemelkedő jelentőségű a „dikloro-hidrogén” komplex kialakulása az alábbi asszociációs reakció szerint:



Ez főleg akkor jelentős, amikor a víz aktivitása már olyan kicsi, hogy a nagy aktivitású protonok hidratációjához nincs elég szabad víz molekula. Ez az ion bizonyítottan keletkezik és folyékony-folyékony anioncserés folyamatoknál (oldószeres anion extrakció) kötődik a szerves fázisban [58].

Ez az anionos jellegű komplex bizonyítottan képes megkötődni az anioncserélő, ahol közvetlen versenyhelyzetet okoz a fémtartalmú anionos komplexek számára a fix funkciós csoportokért vívott versenyben. A $\log D$ görbék nagy sósavkoncentrációnál tapasztalható meredek csökkenése – amennyiben tömény kloridos oldatban lép fel - a kloridionok jelentős túlsúlyából fellépő hatás mellett ezzel a kompetitív mechanizmussal is kiegészülhet.

Mivel a $\log D$ értékek híg oldatokból származnak, elengedhetetlen volt a vas, a réz és a kobalt effektív kapacitásának közvetlen mérése. A vizsgálatok során a $\log D$ méréseknél alkalmazottnál lényegesen töményebb, 10 g/dm^3 fémkoncentrációjú oldatokat használtam. Az egyensúlyi mérésekhez 250 cm^3 oldatba 5 g gyantát helyeztem, a fajlagos kapacitásértékeket pedig a fémkoncentráció ioncsere előtti és utáni különbségéből számítottam ki. A Co és Cu esetében kapott eredményeket - amelyek jól szemléltetik a sósavkoncentráció hatását a tényleges megkötő képességre - a 40. ábra mutatja.



40. ábra A Fe (a) és a Cu (b) effektív kapacitása és az adszorbeált ionok látszólagos töltése.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a Cu(I) ion közel azonos kapacitással köthető meg, mint amit a korábbi, slope-analízissel 1,5 M HCl oldatra vonatkozó kb. -1,5 jellemző eredő töltésű kloro-komplex Cu(I) ionok irodalmi adatok sugalltak [104] és a gyanta névleges kb. $1,4 \text{ mol/dm}^3$ névleges kapacitása eredményez. A tapasztalt értékek azt mutatják, hogy a gyantafázisban zömében a $[\text{CuCl}_2]^-$ ion kötődik meg, de nagyobb HCl koncentráció mellett erősen csökkent a gyakorlati kapacitás. Nagyobb kloridion-aktivitás esetén az eredő töltés nőhet, így a kapacitás csökken, de ez nem feltétlenül a rézkomplex átalakulásának, hanem éppen a kloridionok és a $[\text{HCl}_2]^-$ „dikloro-hidrogén” komplex fokozott kompetitív hatásának is tulajdonítható. Ezen ionok térnyerése a gyantamátrixban szintén csökkentheti a megkötött réz mennyiségét.

A Cu(II) esetében, bár korábbi adatok nem állnak rendelkezésre, a trend hasonló. A kapacitás 1 mol/dm^3 fölé emelkedik nagy HCl koncentráció mellett, ahol a $\log D$ megoszlási görbe már szignifikáns kötődést mutat. Ez szintén arra enged következtetni, hogy a gyantában az egyszeres negatív töltésű koordinációs forma a domináns.

Hasonló jelenség figyelhető meg a kobalt esetében is. A megkötődési maximum környezetében közel $\sim 1,1 \text{ mol Co}$ köthető meg egyetlen liter gyantában, ami alapján a kloro-komplex anion eredő töltése $-1,3$ körüli értékre adódik. A nagy kloridion-aktivitás itt is zavaró tényezőként jelentkezik a mérés során. A gyanta kapacitása szempontjából az alacsonyabb töltésű forma preferált, ami technológiai szempontból kifejezetten kedvező a nagyobb elérhető kapacitás miatt. Fontos hangsúlyozni, hogy a vizes fázisban mérhető vagy elméletileg számított eredő töltés, valamint a gyantafázisban ténylegesen kialakuló állapot között gyakran jelentős különbség adódik az alábbi okok miatt:

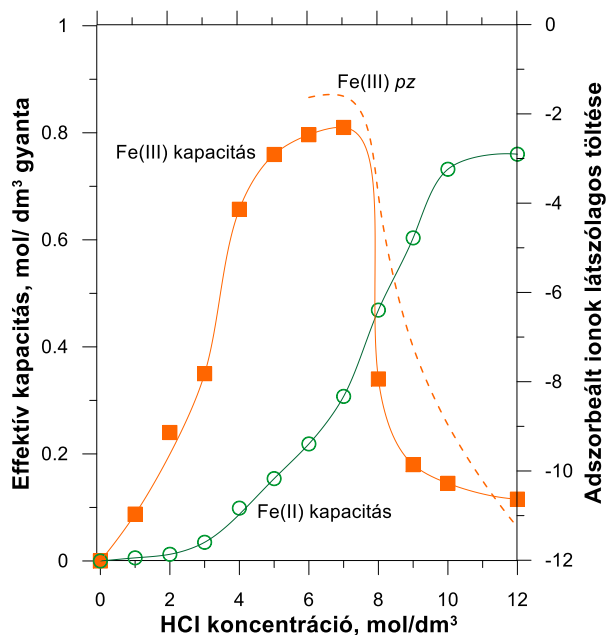
- **Szterikus korlátozottság:** A gyanta polimer mátrixa és az aktív kvaterner-ammónium csoportok térigénye miatt a nagyobb méretű, magasabb koordinációs számú anionok (mint bizonyos fémek esetében a hexa-kloro, vagy tetra-kloro hidratált formák) nehezebben férnek be a rácsszerkezetbe, vagy ott instabilabbá válnak.
- **Töltéssűrűség:** Az egyszeres eredő töltésűkomplexek alacsonyabb töltéssűrűsége energetikailag kedvezőbb lehet a gyanta hidrofóbabb belső környezetében.
- **Szelektív kiválogatás:** Bár a sósavkoncentráció növelése a vizes fázis egyensúlyait a magasabb kloro-komplexek irányába tolja el, a gyanta szelektíven "kiválogathatja" a vizes fázisban esetleg kisebbségben lévő mononegatív formát, amennyiben azzal stabilabb kötést képes létrehozni.

A mérések alapján levonható végső következtetés, miszerint a ténylegesen mért fémkapacitás megközelíti az $1,1 - 1,3 \text{ mol/dm}^3$ értéket, egyértelmű bizonyítéka annak, hogy a gyantafázisban a monovalens ioncsere dominál. Ez ipari szempontból rendkívül előnyös, hiszen:

1. **Nagyobb áteresztőképességet biztosít:** Egységnyi gyantatérfogatban lényegesen több fém köthető meg, ami csökkenti a beruházási költségeket.
2. **Hatékonyabb regenerálás:** Amennyiben a kötődés nem extrém erős, a monovalens forma elúciója (kimosása) kevesebb regenerálószer igényelhet, javítva az eljárás gazdaságosságát.

Az eddigiek alapján levonható következtetés, hogy a $\log D$ érték csökkenése nem feltétlenül vonja magával a kapacitás drasztikus csökkenését, sőt ahogyan a 41. ábra mutatja, a Fe(III) esetében épp ellenkező tendencia figyelhető meg. A Fe(III) $\log D$ megoszlási görbéje a sósav koncentrációval növekedve folyamatosan nő. A 9. fejezet termodinamikai modellezése arra is következtetni enged,

hogy a Fe(III) ion sósavas közegben nem csupán tetra-kloro $[\text{FeCl}_4^-]$, de a penta-kloro $[\text{FeCl}_5^{2-}]$ ion formájában is képes stabilizálódni, sőt a $[\text{FeCl}_6^{3-}]$ forma is megjelenik.



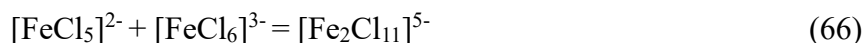
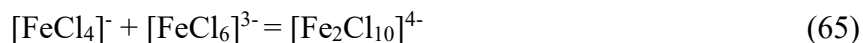
41. ábra A gyanta effektív Fe megkötő kapacitása és a számított eredő töltés változása a sósav koncentrációval.

A vas(III) adszorpciós vizsgálata során a legszembetűnőbb jelenség, hogy az effektív kapacitás értéke eleve messze elmarad az 1 mol/dm^3 szinttől, sőt 7 M sósavkoncentráció felett pedig drasztikus visszaesés tapasztalható. Ezzel párhuzamosan a számított látszólagos töltés markánsan negatív irányba tolódik el. Ez az anomália több, egymásra épülő fizikai-kémiai hatás eredője lehet. Ilyen az oldószer-effektus és a Donnan-kizárás összeomlása: a nagy sósavkoncentráció mellett a víz aktivitása kritikusan lecsökken, így már nem áll rendelkezésre elegendő szabad vízmolekula a vaskomplexek hidratálására. Ebben a tartományban a sósav már nem egyszerű hígított savként, hanem szerves oldószerhez hasonló közegként viselkedik. A gyantamátrixban rekedt „pórusvíz” és a külső, tömény sósavfázis között fellépő elegendően nagy ozmotikus nyomáskülönbség végül legyőzheti az elektrosztatikus gátat. A Donnan-kizárás [95] összeomlik, a sósav pedig semleges HCl formájában gyakorlatilag akadálytalanul behatol a gyantába, fizikailag is kiszorítva a szelektív ioncsere elől a fémkomplexeket. Noha ez a jelenség a réz és a kobalt esetében is fennáll, a vasnál tapasztalható extrém kapacitásvesztés háttérében egyedi kémiai reakciók állhatnak: A vas(III) tetrakloro komplex egység egy rendkívül stabil, nagy méretű anion, amely a megnövekedett protonaktivitás mellett ideális partnere a hidrogénionnak a tetrakloro-ferrisav kialakításához:



Ez a vegyület az alapja a vas klasszikus éteres extrakciójának is 6-8 M sósavkoncentrációjú oldatokban végezve, mivel a HFeCl_4 kiválóan oldódik apoláris fázisokban [121]. Technológiai szempontból azonban az ioncsere során ez hátrány: mivel a keletkező molekulának nincs eredő negatív töltése, a gyanta kvaterner-ammónium csoportjai nem tudják elektrosztatikusan megkötni.

A kapacitásvesztést tovább fokozza, hogy a vizes fázisban a sósavkoncentráció növelésével megjelennek a magasabb koordinációs számú penta- és hexakloro-ferrit egységek is. Ezek a nagy kloridion-felesleg hatására polimerizálódhatnak, és nagy kombinált töltésű, többmagvú (binukleáris) anionokat hozhatnak létre az alábbi folyamatok szerint [104] [122] [123]:



Ezek a többmagvú komplexek nemcsak méretük miatt nehezítik meg az adszorpciót (szterikus gátlás), hanem rendkívül nagy negatív töltésükkel egyszerre jelentős számú aktív helyet foglalnak el a gyantában.

A fentiek alapján bebizonyosodott, hogy a $\log D$ megoszlási görbék lefutásából – a korábbi szakirodalmi megközelítésekkel ellentétben – nem vonható le közvetlen következtetés a gyanta tényleges kapacitására nézve. A korábbi modellek (például a slope-analízis) markánsan negatív töltésű adszorbeált komplexeket is kimutattak, ami szintén a polimerizációnak tudható be. A mért gyakorlati kapacitások alapján az adszorbeált fémek eredő töltése jellemzően a -1,1 és -1,5 közötti tartományba esik. Ez azt igazolja, hogy a gyantafázis az alacsonyabb koordinációs számú, de energetikailag stabilabb és szterikusan kedvezőbb formákat preferálja. Ez azért is fontos, mert a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából az anioncsere kiemelkedő előnyökkel rendelkezik a hagyományos eljárásokkal szemben:

- **Nagyobb fémterhelhetőség:** Míg a folyadék-folyadék extrakciós eljárások (SX) esetében a szerves fázis fémtartalma leggyakrabban csupán 10–15 g/dm³ értéket ér el, addig az anioncserélő gyantán 40–50 g értékes átmenetifém is megköthető literenként.
- **Kompaktabb technológia:** Ez a jelentős kapacitáskülönbség lehetővé teszi a berendezések méretének csökkentését, ami közvetlen hatással van a beruházási költségekre és az üzemi helyigényre.

Összességében az anioncsere nem csupán szelektivitásában, hanem anyagmérlegében is versenyképes lehetőséget ad az ionelválasztásokra a kloridos oldatokban. Azonban a technológiai implementáció megkívánja a folyamatok kinetikájának mélyebb ismeretét, valamint további

anioncserés megoszlási függvények meghatározását/ellenőrzését is, ami a következő vizsgálati fázis témája volt.

11.1.2 Kinetikai vizsgálatok és újabb megoszlási függvények meghatározása

Noha az eredmények igazolják a Co, Ni, Mn, Cu és Al elemek anioncserével történő elválaszthatóságát a Co(II) és a Fe(III) megkötéséhez szükséges 6–8 M sósavkoncentráció ipari léptékben gazdaságtalan és fokozottan korrózióveszélyes. Az eljárás optimalizálása érdekében vizsgáltam az ioncsere alapvető folyamatait, meghatároztam a szorpciós folyamat kinetikai jellemzőit az Arrhenius-összefüggés segítségével:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (67)$$

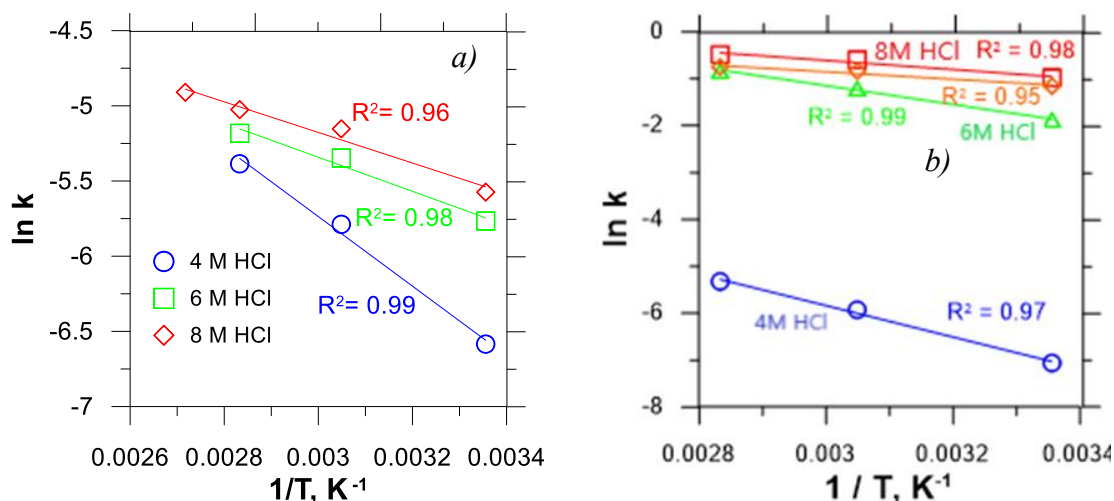
Ez alapján bármely reakció sebességi állandója (k) a következőképpen kifejezhető a hőmérséklet függvényeként. Linearizált formában felírva:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (68)$$

Az így meghatározott aktiválási energia (E_a) rávilágít a folyamat sebességmeghatározó lépésére, alapul szolgálva a technológiai beavatkozási pontok kijelöléséhez [50]:

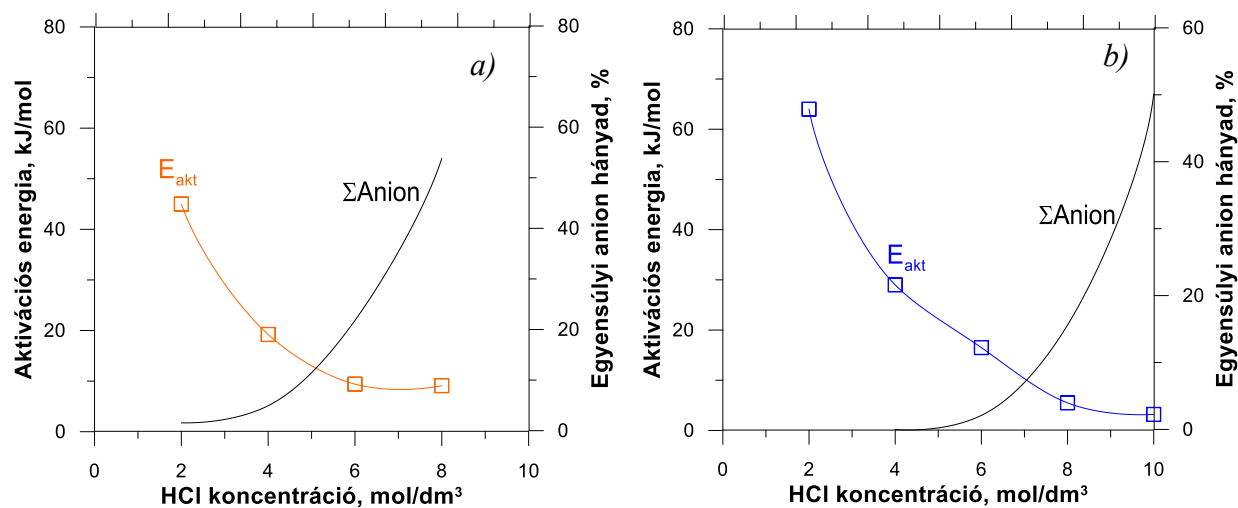
- **Film-diffúzió kontrollált ($E_a < 15$ kJ/mol):** A transzportfolyamatot a gyantaszemet körülvevő folyadékfilmen való átjutás korlátozza. Az eljárás a keverési intenzitás vagy az áramlási sebesség növelésével optimalizálható.
- **Pórus-diffúzió kontrollált ($E_a = 15 - 40$ kJ/mol):** A fémionok gyantamátrixon belüli haladása a gátló tényező. Ebben a tartományban a hőmérséklet emelése (pl. 80 °C) jelentősen gyorsítja a folyamatot.
- **Kémiai reakció kontrollált ($E_a > 40$ kJ/mol):** Maga az ioncsere vagy a kloro-komplex képződés (pl. az akvo-komplex átalakulása anionos formává) a lassú lépés. Itt a sósavkoncentráció és a hőmérséklet együttes szabályozása a legfontosabb eszköz.

A kísérleti úton meghatározott Arrhenius-típusú kinetikai görbéket az 42. ábra mutatja.



42. ábra A Fe(III)- (a) és a Co(II) –(b) egyensúlyi anioncserés folyamatának Arrhenius-görbéi.

A görbékblől meghatározott aktiválási energiákat és a hozzájuk tartozó, számított egyensúlyi megkötött anion-hányadokat a 43. ábra foglalja össze. Az adatok elemzése rávilágít a szorpciós kinetika és a vizes fázisban kialakuló kémiai speciáció közötti közvetlen összefüggésre.



43. ábra A Fe(III) (a) és a Co(III) (b) anioncsere aktivációs energiája különböző sósav koncentrációk mellett.

A mérési eredmények rávilágítanak az aktiválási energia (E_a) és az egyensúlyi megkötött anion-hányad közötti szoros fordított arányosságra. Mindkét vizsgált fém esetében megfigyelhető, hogy a sósavkoncentráció növelésével párhuzamosan – ahogy a vizes fázisban emelkedik a kloro-komplex anionok részaránya – a szorpció aktiválási energiája drasztikusan lecsökken.

A vas(III) esetében 2 M sósavkoncentrációnál az aktiválási energia kiemelkedően magas, ~45 kJ/mol. Ebben a tartományban az anion-hányad még elhanyagolható, így a folyamat sebességét

egyértelműen a kémiai átalakulás (a kloro-komplex tényleges kialakulása) korlátozza. A sósavkoncentráció emelésével azonban az E_a érték meredeken csökken: 4 M HCl háttér mellett már a pórus-diffúziós tartományba (~ 20 kJ/mol) ér, 6 M HCl felett pedig stabilizálódik a 10 kJ/mol körüli értéken. Ez azt jelenti, hogy töményebb sósavas oldatokban, ahol a vas már eleve anionos formában van jelen, a megkötődést már csak a folyadékfilmen való átjutás (film-diffúzió) hátráltatja.

A kobalt(II) hasonló trendet mutat, de az Fe(III) eseténél magasabb savkoncentrációk irányában eltolódva. Kis sósav (2M) koncentráció mellett ez esetben is a kloro-komplex képződés a korlát, míg 4 M HCl mellett az aktiválási energia ~ 30 kJ/mol, ami pórus-diffúziós gátlásra utal. Érdekes megfigyelés, hogy a kobaltnál az E_a érték még alacsonyabb szintre, 5 kJ/mol alá is süllyed 8-10 M HCl tartományban. Ez az szélsőségesen alacsony érték azt jelzi, hogy nagyon tömény közegben a kobalt-anionok transzportja rendkívül gyorsá válik, amint a vizes fázisban a kloro-komplexek dominanciája (70% feletti anion-hányad) megvalósul.

Mindez alapján az alábbi következtetéseket vontam le: az elválasztás sebességét alapvetően a vizes fázisban lévő anionok koncentrációja diktálja. Technológiai szempontból ez azt jelenti, hogy:

- Hígabb sósavas oldatban (2–4 M) a hőmérséklet emelése kritikus, mert a magas aktiválási energia miatt a reakció lassú.
- Töményebb sósavas oldatban (6–10 M) a hőmérséklet emelése már kevésbé befolyásolja a sebességet, itt inkább a kinetikai paraméterek (áramlási sebesség, keverés) javításával érhető el hatékonyság növekedés.

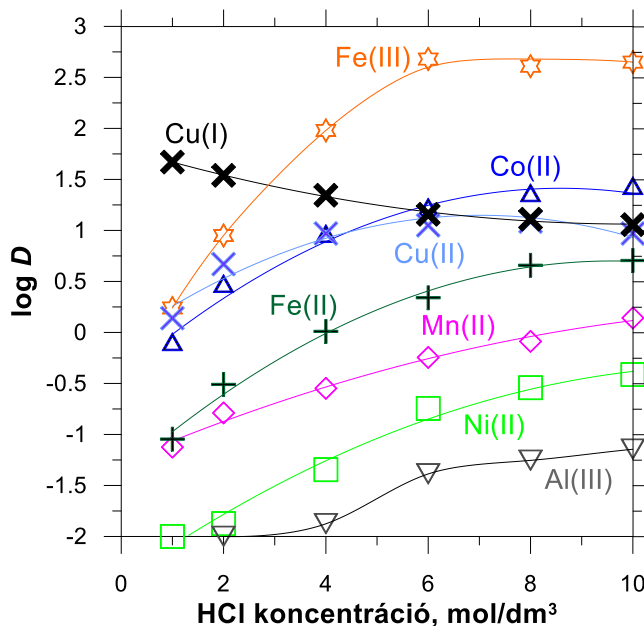
Mivel a kinetikai és termodinamikai hatások eredője határozza meg az ioncsere hatékonyságát, így a hőmérséklet emelése valóban hasznos eszköz lehet. Ezek alapján indokolt lehet a hőmérséklet emelése az elválasztási folyamat bizonyos szakaszában. Bár a kloridion-aktivitás csökkenése elméletileg hátrányos a komplexképződésre nézve, a mért aktiválási energiák rávilágítottak, hogy a folyamat sebességét gyakran a gátolt diffúzió vagy a lassú kémiai átalakulás korlátozza. Így az emelt hőmérsékleten végzett vizsgálatok célja volt igazolni, hogy a kinetikai nyereség ellensúlyozhatja az ugyanakkor csökkentett kloridion háttérből fakadó esetlegesthermodinamikai hátrányokat. Az alábbi összefüggések magyarázzák, miért lehet eredményes ez a megközelítés:

- A hőmérséklet emelésével az oldat viszkozitása szignifikánsan csökken, ami javítja a fémtartalmú anionok diffúziós együtthatóját mind a folyadékfilmben, mind a gyanta szűk pórusaiban.
- A kloro-komplexek kialakulásához a centrális kationnak le kell adnia a hidrátburkát. A magasabb hőmérséklet biztosítja azt a többletenergát, amely a vízmolekuláknak a

ligandumszférából való kilépéséhez szükséges, segítve ezzel a kémiai reakció által kontrollált szakaszt.

- A kloro-komplexek termodinamikai stabilitása nem romlik, sőt az alábbi egyensúlyi kísérletek szerint még növekszik is a hőmérséklet emelésével.

Az emelt hőmérsékleten végzett anioncserés egyensúlyi kísérletekkel meghatározott, és a 44. ábrán bemutatott megoszlási függvények lefutása igazolja a nagyobb hőmérséklet kedvező hatását a kloro-komplex ionok stabilitására. A 25 °C-on mért adatokkal összevetve látható, hogy a vizsgált fémek anioncserés megoszlás azonos HCl koncentrációk esetén nagymértékben megnő. Gyakorlatilag, 80 °C-on fele akkora sósavkoncentráció elegendő ugyanazon $\log D$ érték eléréséhez, mint szobahőmérsékleten. Ez a jelenség és a görbék karakterisztikája az alábbi fizikai-kémiai összefüggésekre vezethető vissza: A 80 °C-os közeg energetikailag támogatja a dehidratációs folyamatokat, így a kloro-komplexek képződése már hígabb savas közegben is teljesebbé válik. Továbbá, a sósav aktivitási koefficiense magasabb hőmérsékleten nem emelkedik olyan meredeken a koncentrációval, mint 25 °C-on. Így elmarad a $\log D$ értékek hirtelen növekedése. A görbék e helyett egyenletes, fokozatos emelkedést mutatnak. A sósav mérsékelt aktivitása miatt a szabad kloridionok, illetve a korábban említett dikloro-hidrogén ($[HCl_2]^-$) ionok kiszorító hatása kevésbé érvényesül. A gyanta fix csoportjaiért folytatott versenyben így a fém-anionok maradnak dominánsak.



44. ábra A releváns fémek adott oxidációs állapotban 80°C-ra érvényes anioncserés megoszlási függvényei sósavas oldatokban.

Így kisebb HCl koncentráció is elegendő lehet egy adott fém anioncserés megkötésére. Az alacsonyabb specifikus anyagfelhasználás mellett további technológiai előnyt jelent a hígabb sósav mérsékeltebb párolgása. Szakirodalmi adatok [124] alapján végzett számítások igazolják, hogy a sósav parciális nyomása a gőzfázisban 80 °C-on, 4 M koncentráció mellett négyszer alacsonyabb, mint 25 °C-on, 8 M esetén. Ugyanakkor az össznyomás tekintetében a víz parciális nyomása válik dominánssá: a magasabb hőmérséklet hatására a teljes gőznyomás az alacsonyabb koncentrációjú, de forróbb oldat felett végül kétszer magasabb lesz. Összességében a 80 °C-os üzemi hőmérséklet alkalmazása az anioncserés elválasztás nagyobb kloridion koncentrációt igénylő szakaszban kettős előnnyel jár: a korábban igazolt kinetikai előnyök (kisebb aktiválási energia) mellett megmarad a fémek közötti megfelelő szelektivitás, ami lehetővé teszi a nagyobb termelékenységgű, zárt technológiai körfolyamat megvalósítását.

További új elképzelést vizsgáltam a neutrális oldásból származó NiCl₂ mátrix használatával a szükséges aktív kloridion háttér biztosítására a megköthető kloro-komplex anionok képzéséhez. Ez egy különösen előnyös technológiai irányváltás lehet. Ugyanakkor, a HSC Chemistry Aqua moduljával végzett számításaim azt is jelzik, hogy a közeg jelentős mértékben másképp viselkedhet, mint a tiszta sósavas rendszerek. Ezt a gyakorlatban, kísérleti úton is vizsgálni volt szükséges. Bár a 22. ábrán bemutatott eredmények szerint a semleges klorid-oldatokban kisebbek az aktivitási koefficiensek, sőt a hőmérséklet emelése általában csökkenti is ezeket, a számításaim szerint a NiCl₂ közepes aktivitási együtthatója még 80 °C-on is elég magas marad ahhoz, hogy biztosítsa a kloro-komplexek képződéséhez szükséges kloridion-aktivitást. Ez azt jelenti, hogy nincs szükség "háttér" sósav hozzáadására a szelektivitás fenntartásához, mivel maga a nikkell-klorid mátrix biztosítja a komplexképző kloridionokat.

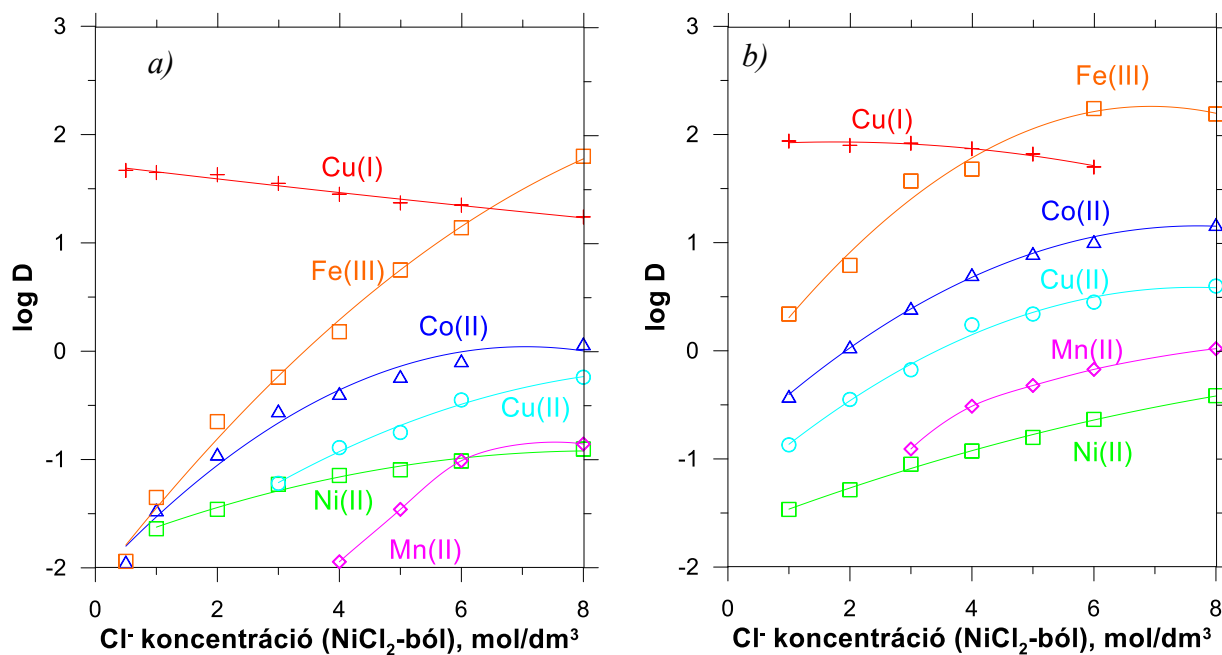
A 15. táblázatban látható amint a vízakaktivitás jelentős mértékben csökken a kloridion koncentráció növelésével, ami az egyik legfontosabb tényező lehet. Ahogy a nikkell-klorid koncentrációja nő, a vízmolekulák nagy része a Ni(II) ionok hidratációjára fordítódik. Mivel kevés a "szabad" víz, a többi fémionok (pl. Co, Cu) hidratációs burka meggyengül. Ez megkönnyíti a vízmolekulák kilépését a koordinációs szférából, és elősegíti a kloridionok beépülését, azaz az anionos kloro-komplexek kialakulását. Így jelentősen kisebb a kompetíció alakulhat ki a gyanta aktív helyeiért a NiCl₂ mátrixban a sósavas rendszerekhez képest.

15. táblázat A NiCl₂ oldatok aktivitási viszonyai 25°C és 80°C-on.

| Cl ⁻ konc. (M) | 25°C | | 80°C | |
|---------------------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | γ_{\pm} | a_{H_2O} | γ_{\pm} | a_{H_2O} |
| 0,1 | 0,575(| 0,997 | 0,530(| 0,998 |
| 1.0 | 0,465 | 0,975 | 0,410 | 0,977 |

| | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 2.0 | 0,505 | 0,945 | 0,420 | 0,950 |
| 3.0 | 0,618 | 0,908 | 0,500 | 0,916 |
| 4.0 | 0,803 | 0,864 | 0,620 | 0,878 |
| 5.0 | 1,110 | 0,814 | 0,810 | 0,835 |
| 6.0 | 1,602 | 0,758 | 1,100 | 0,785 |
| 7.0 | 2,390 | 0,701 | 1,550 | 0,735 |
| 8.0 | 3,730 | 0,639 | 2,200 | 0,680 |

Ezek alapján indokoltta vált az elválasztási eljárás szempontjából fontos fémek anioncserés egyensúlyi megoszlásainak i meghatározása NiCl₂ oldatokban 25°C és 80°C-ra egyaránt. Az eredményeket a 45. ábra mutatja.



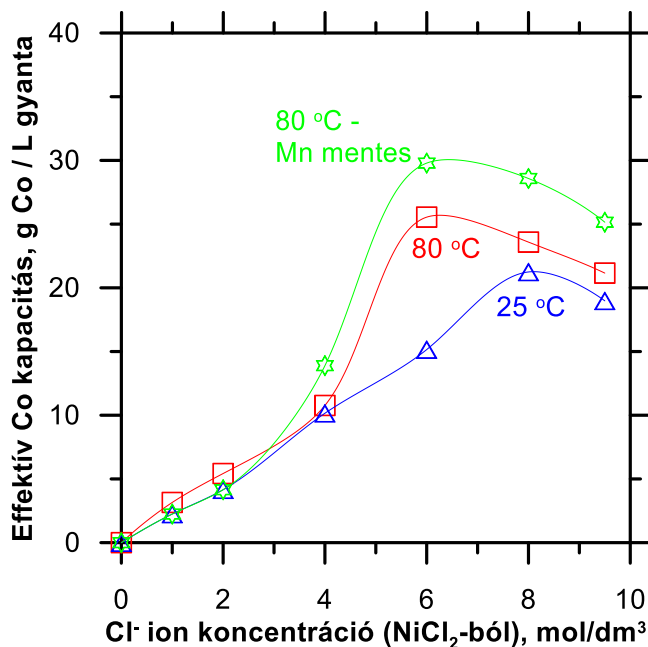
45. ábra A releváns fémionok egyensúlyi anioncserés megoszlási hányadosa NiCl₂ oldatban 25 °C (a) és 80 °C (b) hőmérsékleteken.

A megoszlási görbék lefutása a sósavas oldatokhoz hasonló, fokozatosan növekvő tendenciát mutat, azonban az egyes fémek viselkedése között jelentős különbségek adódnak a hőmérséklet és a mátrixhatás függvényében. Szobahőmérsékleten a gyengébb kloro-komplex képző fémek, mint például a Co(II), lényegesen kisebb log D értékeket mutatnak, mint sósavas közegben; a görbék alig haladják meg a 0 értéket. Ennek mélyebb kémiai oka a kompetitív komplexképződés: Mivel a nikkal maga is képes kloro-komplexek kialakítására, a nagy koncentrációjú Ni(II) ionok lekötik a kloridionok egy részét a rendszerből. A Co(II), Mn(II) és Cu(II) ionok számára így kevesebb kloridion marad elérhető, ami az adott Ni-koncentráció mellett esetleg nem elegendő a jól kötődő

anionos formák kialakulásához. Ezzel szemben a Cu(I) és a Fe(III) komplexképző affinitása olyan erős, hogy a kloridionok nagy részét magukhoz kötve, még ebben a kompetitív közegben is erős anioncserés megkötődést képesek mutatni. Figyelemre méltó a Cu(I) viselkedése. A sósavas mátrixhoz képest itt sokkal kisebb mértékű $\log D$ csökkenést mutat a megoszlási függvénye, ami a kloridionok csökkent aktivitása mellett, az anioncserés reakciójának a kisebb mértékű visszaszorítására utal a töményebb oldatokban.

Megállapítható az is, hogy a hőmérséklet emelése erős változást hoz a rendszer szelektivitásában. Látható, hogy 80 °C-on a kinetikai gátak és a hidratációs energiák csökkenésével már a Co(II) is hatékonyan megkötődhet, amennyiben a kloridion-koncentráció meghaladja a 6 M értéket. Ugyanakkor ebben a tartományban a Mn szorpciója is szignifikánssá válik, ami az elválasztási élesség romlásához vezethet. Emellett a kísérletek egyik legfontosabb eredménye a nikkelt saját viselkedésének megváltozása. A 6–8 M kloridion-tartományban a Ni anioncseréje megerősödik, és a $\log D$ értékekből számítva, eléri a 20–40%-os egyensúlyi megkötődést. Ez arra utal, hogy ilyen nagy klorid- és kis víz-aktivitás mellett, magas hőmérséklet hatására a nikkelt-mátrix egy része is anionos kloro-komplexszé alakul, és elfoglalja a gyanta aktív helyeit.

Ez a megközelítés a "zöldebb" hidrometallurgia irányába mutat: kevesebb savfelhasználás, az evvel járó csökkent korróziós hatás, és jobb anyagmérleg. A kísérleti folyamat következő lépése az effektív kapacitások meghatározása volt, immár a vas, a réz és az alumínium hidrolízissel, illetve cementálással történő eltávolítását követő Co-Ni-Mn rendszerben. Az anioncserés módszer elsődleges technológiai cél a kobalt szelektív elkülönítése, így a 46. ábrán bemutatott eredmények a kobalt megkötődési képességét mutatják a nikkelt-klorid által dominált mátrixból. Megállapítható, hogy bár 80 °C-os hőmérsékleten, 6 M feletti kloridion-koncentráció mellett számottevő, literenként körülbelül 25 gramm kobalt adszorpciója érhető el, ez a gyakorlati kapacitás elmarad a tiszta sósavas oldatokban tapasztalt értékektől.



46. ábra Az anioncserelő gyanta effektív kobalt kapacitása neutrális oldásból származó előtisztított NiCl₂ oldatokban.

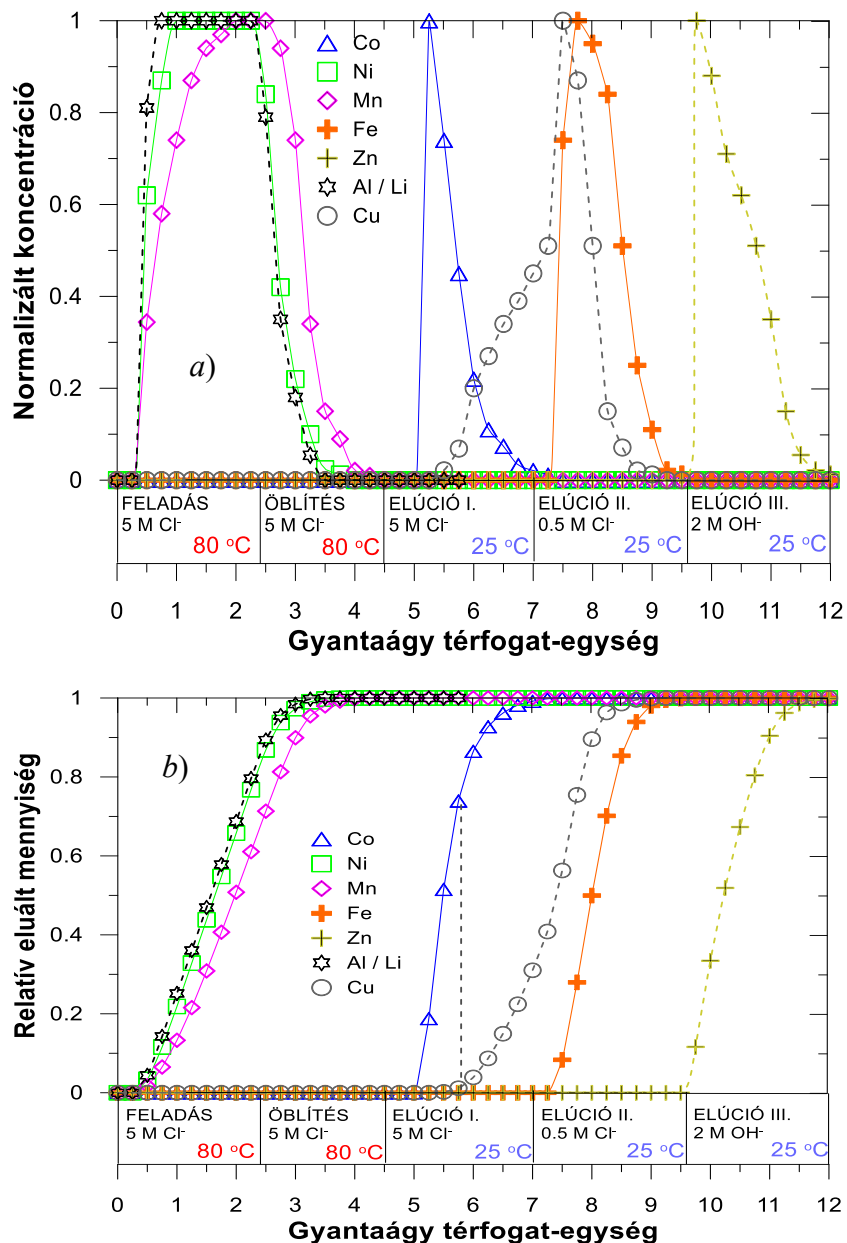
A jelenség háttérében a nikkel- és a mangánionok egyidejű jelenléte áll, amelyek szintén részt vesznek a gyanta aktív helyeiért folytatott versenyben. Ezt a mechanizmust igazolják a mangánmentesített oldattal végzett összehasonlító mérések is, ahol a kobalt megkötődése lényegesen magasabbnak adódott, mivel a mangán kiesésével több szabad kvaterner-ammónium csoport vált elérhetővé a klorokomplex kobaltanionok számára. Az eredmények tehát rávilágítanak arra, hogy a neutrális nikkel-klorid közegben a mangán és a nikkel mátrixfém adszorpciója olyan zavaró hatás, ami közvetlenül limitálja a kobalt kinyerésének fajlagos hatékonyságát. Emiatt az ipari méretezés és az anyagmérleg számítása során a homogén oldattal kapott adatok helyett ezeket a kompetitív viszonyokat tükröző, reális kapacitásértékeket kell irányadónak tekinteni. Az eredmények alapján két technológiai útvonalat jelöltem ki a további vizsgálatokhoz:

-Az első a forró savas kioldásból származó oldatok oszlopkromatográfiás tisztítása, amely az anioncserével elérhető maximális elválasztási hatásfokot reprezentálja; ez alapján meghatározható, mely elemeket szükséges szelektív precipitációval eltávolítani a kevert reaktoros szakasz előtt.

-A második útvonal a neutrális kioldásból kapott oldatok kevert reaktoros – a folyadék-folyadék extrakcióhoz (SX) hasonló – anioncserés tisztítását célozza, kihasználva a mérsékelt verseny a kloridionokért és a nagy fajlagos fémkapacitást. A következő fejezetek e két megközelítés gyakorlati megvalósíthatóságát és ipari oldatokon mért hatékonyságát mutatják be.

11.2 Elválasztások kromatográfiás oszlopokban

Az egyensúlyi megoszlási vizsgálatok eredményei alapján kerültek megtervezésre a kromatográfiás oszlopokkal végrehajtott anioncserés elválasztási kísérletek. Az alapvető eredményeket a 47.a ábra elúciós (az effluensben mért koncentrációk változását mutató) diagramjai adják meg. Ezek igazolják a megoszlási tulajdonságok gyakorlati alkalmazhatóságát. Az elválasztási folyamat során a kloridion-koncentráció tervezett változtatásával és a hőmérséklet célzott beállításával sikerült az egymáshoz kémiaiailag közel álló fémionokat viszonylag tisztán elválasztott oldat-frakciókra bontani.



47. ábra A forró savas kioldásból származó oldat anioncserés kromatográfiás tisztításának elúciós (a) és relatív kihozatali (b) görbéi. (áramoltatási sebesség: 0,8-1 BV/óra)

A kísérletet a szokásosnál is lassabb, közel 1 BV/h (bed volume per hour), azaz 1 ágytérfogatnyi oldat óránkénti átérésztésével hajtottam végre a minél élesebb elúciós csúcsok elérésére. Az eljárás méretnövelése szempontjából célszerű a térfogatokat az oszlopba töltött gyantaágy térfogatának az arányában kifejezni. A függőleges tengelyen az adott elem normalizált koncentrációja (vagyis az aktuális és a maximális viszonya) szerepel az összevethető ábrázolást biztosítva.

A folyamat első szakasza két lépésből áll. Az oszlopra feladás 2 BV oldattérfogattal és közel annyi térfogat „üres” kloridos közeggel végzett öblítés 80 °C-on és 5 M kloridion-koncentráció mellett történt, amit a HCl, illetve alternatív megoldásként NiCl₂ háttér beállításával értem el. Ekkor az anionos kloro-komplex képzésére nem, vagy csak gyengén hajlamos elemek – mint az Al, Li, Ni és Mn – gyakorlatilag akadálytalanul haladnak át a gyantaágyon és megjelennek az először gyűjthető effluensben. Az áttörési görbéken látható, hogy ezek az elemek már az első 4,5 gyantaágy-térfogat (BV) alatt elhagyják az oszlopot, miközben a Co, Cu, Fe és Zn a gyantafázisban maradnak stabilan. Ez a szakasz kulcsfontosságú a nikkell és a mangán nagy részének eltávolításához. Az elúciós görbékét alaposabban elemezve látható, hogy bár a Ni és a Mn a nem, vagy gyengén kötődő típushoz tartoznak, 80 °C-on, viselkedésük nem azonos. A nikkell koncentrációja már 3,5 BV effluens térfogat környékén gyakorlatilag zérusra esik a feladás után további 1,5 BV öblítőoldat térfogattal), míg a mangán elúciós görbéje elnyújtottabb. A Mn teljes kiöblítéséhez több mint 2 BV öblítőoldat (4,5-5 BV teljes effluens térfogatot elérve) szükséges. Ez a „visszamaradás” alátámasztja a korábbi megoszlási eredményeket, melyek szerint a mangán – a nikkellel ellentétben – már mutat gyakorlatilag is észrevehető hajlamot kloro-komplexek gyengébb mértékű képzésére, így a gyantaágyon belüli retardációja kismértékben ugyan, de jelentkezik a nikkellhez képest. A Cu(II) elválasztása az eredmények alapján csak részlegesnek tekinthető. A koncentrációs görbén megfigyelhető, hogy a réz már a fő elem (Co) elúciója (Elúció-I. szakasz) során, a kobalt csúcs lefutó ágának elnyúlása mellett - megkezdődik, majd a Co eltávolítása után még a gyantában maradt elemek elúciója (elúció-II. szakasz) során 0,5 M Cl⁻ háttér mellett gyorsan távozik és szinte teljes átfedésbe kerül az Fe(III) állapotú vassal. A relatív kihozatali integrált görbe (47.b ábra) jól láthatóvá teszi az egyes gyűjthető oldatrészekbe esetleg bekerülő nemkívánt egyéb elemek mennyiségét. Ez azt jelenti, hogy bár a réz egy része kinyerhető tisztán a kobalt után, a frakció zöme jelentős vas-szennyezettséget fog mutatni.

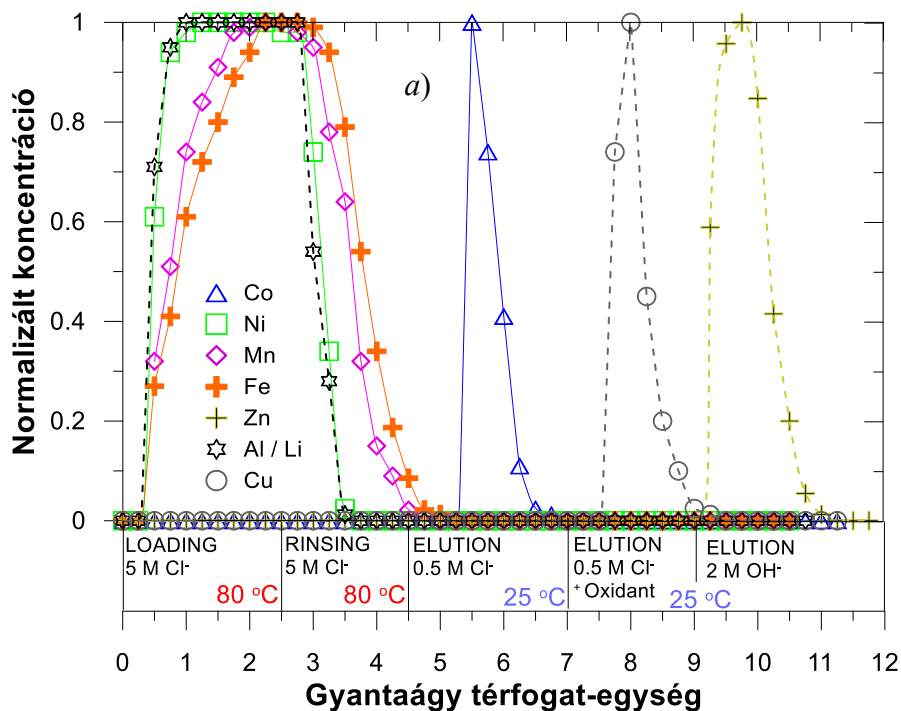
Az alábbi következtetéseket vontam le a finomhangoláshoz:

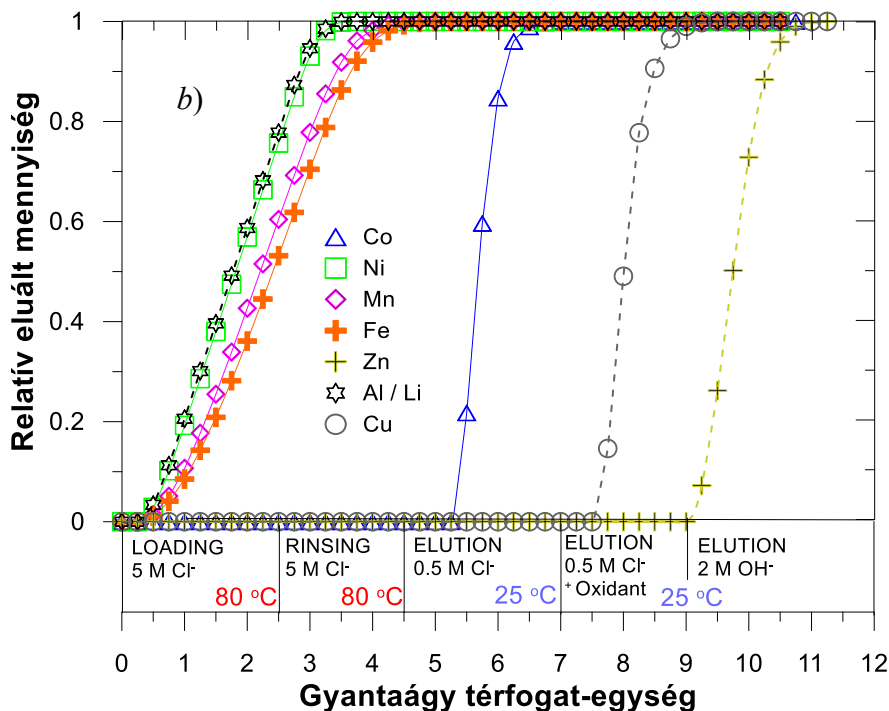
-A mangán lassabb kimosódása miatt az öblítési szakaszt (5 M Cl⁻) meg kell nyújtani, ha mangánmentes kobalt-elúció a cél. Ellenkező esetben a mangán szennyezheti az I. elúciós szakaszban megjelenő kobaltot.

-A Cu(II) és Co(II) elválasztásának hatékonysága jelentősen növelhető az oldat enyhe redukciójával a Cu(I) oxidációs állapot célzott alkalmazásával. Ez a lehetőség korábbi kutatásokban is igazolást nyert [89]. A korábbi megoszlási vizsgálatok (9. fejezet) eredményeire támaszkodva, a módszer fejlesztésénél az oldat redukciója mellett döntöttem, amelyet rézpor

bekeverésével, az oxidáció megakadályozása érdekében paraffinolaj-fedés alatt végeztem el. Ez a redukzív környezet nem csupán a réz alakítja át a gyantához kb. 1,5 M kloridion háttérnél viszonylag erősen kötődő Cu(I) formává, hanem egyúttal a Fe(III) ionokat is az ilyen háttér mellett nem kötődő Fe(II) állapotba redukálja. Ugyanakkor korábbi kutatások azt is megmutatták, hogy a gyantában kötött ionok oxidációs foka növelhető in situ módon is az influens oldatba adott oxidálószerrel [89]. Ez a lehetőség az elválasztások rugalmasságát nagymértékben növeli és az itt fejlesztett eljárás hatékonyságát is javíthatja.

A feladandó oldat előzetes redukáló kezelése alapvető fejlesztést jelent az elválasztás szelektivitásában, mivel a Cu(I) erősen visszatartható, miközben a Fe(II) kloro-komplexei – a Fe(III)-mal ellentétben – csak elhanyagolható mértékben adszorbeálódnak az anioncserélő gyantán az alkalmazott kloridion-koncentráció mellett. Így a korábban tapasztalt, technológiai nehézséget okozó réz-vas ko-elúció elkerülhetővé válik: a vas(II) a nikkel-mangán frakcióval együtt már az öblítési fázisban távozik az oszlopról, míg a réz(I) stabilan a gyantán marad. A megkötött kobalt elúciója után a réz a gyantából eltávolítható, ha nemcsak az influens kloridion koncentrációját csökkentjük, hanem a Cu(I) formát in situ oxidálva Cu(II) állapotba hozzuk oxidálószer (pl. H_2O_2) beadásával az influensbe [89]. Az így előkészített oldattal megismételt ionkromatográfiás elválasztás eredménye a 48. ábrán látható. A leolvasható térfogatarányok és influens kloridion koncentrációk mellett kapott elúciós és integrált kihozatali görbék igazolják, hogy az oxidációs állapotok tudatos beállításával az elválasztási élesség drasztikusan javítható.





48. ábra Azoptimalizált anioncserés kromatográfias elválasztás elúciós (a) és relatív kihozatali (b) görbéi. (1 BV/h)

Az oldat előzetes redukciója után végzett kromatográfias elválasztás eredményei igazolják, hogy az oxidációs állapotok irányítása fontos lehetőség az anioncserés elválasztási művelet hatékonyságának a fokozására. A rézporral végzett redukció hatására a vas(III) teljes mértékben vas(II)-vé alakult, ami radikálisan megváltoztatta annak adszorpciós viselkedését. Így a Fe(II) a nikkellez, mangánhoz és alumíniumhoz hasonlóan már a feladási és öblítési szakaszban (80 °C, 5 M Cl⁻) elhagyta az oszlopot. Ez a technológiai váltás megszüntette a korábbi kísérletekben tapasztalt vas-szennyeződést a fő eluátumban. Az I. elúciós szakaszban (25 °C, 0.5 M Cl⁻) a kobalt koncentráció rendkívül éles és szimmetrikus csúcsot alkotott, miközben a réz és a cink stabilan a gyantán maradt. A korábbiakhoz képest a kobalt-frakció tisztasága jelentősen javult, mivel sem a mangán, sem a vas nem zavarja a kinyerést. A II. elúciós szakaszban alkalmazott oxidálószer jelenléte kritikus fontosságú a réz kinyeréséhez. Mivel a réz(I)-kloro-komplexek kis kloridion koncentráció mellett is stabilak, a Cu(II) állapotba történő in situ vissza-oxidáció lehetővé teszi a gyors és koncentrált deszorpcióját. A 48.b ábra kihozatali görbéje alapján látható, hogy a réz elúciója ebben a szakaszban élesen elkülönül a kobalttól és a cinktől is. A folyamat végén a cink elúciója továbbra is a lúgos kondicionáló szakaszban (2 M OH⁻) történik meg, teljes elkülönülésben a többi komponenstől. Összességében a redukatív előkezelés és a szelektív oxidatív elúció kombinációja lehetővé tette a korábban nehézkes Co-Cu-Fe hármas teljes szétválasztását. Megállapítható, hogy ezzel a módszerrel nem csupán közelítően, hanem gyakorlatilag teljesen kvantitatív elválasztás érhető el.

A kromatográfiás oszlopkísérletek rávilágítottak az elválasztási módszer kritikus technológiai pontjaira is, amelyek az ipari méretnövelés legfőbb gátjai lehetnek. A legjelentősebb probléma a hígulás: a folyamat végére az eredeti feladott oldat térfogatának négyszeresét teszi ki az összes kapott effluens oldat, aminek csak kb. a fele hasznos. Az utólagos besűrítés/bepárlás pedig nagy energiaköltséget von maga után. Emellett a nagy mennyiségű nikkelt tartalmazó első effluens részlet a mangánt is hordozza, még ha az egyéb nem kötődő szennyezők gyakorlatilag (egy előzetes) precipitációs kezeléssel el is távolíthatók. Továbbá, a tranziens (átmeneti) frakciók közvetlenül nem hasznosíthatók. Végülis, az anioncsere önmagában nem nyújt teljes körű megoldást a kioldással kapható multikomponens oldatból az értékes fémek tiszta oldatrészekbe történő elkülönítésére. Különösen a Mn-Ni elválasztás bizonyult kivitelezhetetlennek anioncsérés útján. Erre a korábban bemutatott oxidatív hidrolitikus szeparáció adhat megoldást

Az eredmények alapján a preferált teljes ionelválasztási módszer optimális menete a következő lehet: A vas, alumínium és réz eltávolítása hidrolízissel, illetve cementálással. Ez tehermentesíti a gyantát és növeli a későbbi szakaszok hatékonyságát. A mangán (Mn) eltávolítása oxidatív hidrolitikus precipitációval. A már megtisztított, koncentrált NiCl₂ mátrix oldatból a kobalt kinyerése anioncsérés reakcióval, amire azonban a megoszlási jellemzők nagy különbsége folytán oszlopkromatográfiás munkamód helyett az egyszerű kevert reaktorokban végzett folyadék-szilárd extrakció is megfelelhet. Ez a hibrid megközelítés kiküszöböli az oszlopkromatográfia térfogatnövelő hatását és a tranziens oldatok kezelésének nehézségeit. A kevert reaktoros üzemmód (hasonlóan az SX technológiához) lehetővé teszi a gyanta nagy kapacitásának teljes kihasználását a kobaltra nézve, miközben a nikkelt-klorid közeg természetes módon biztosítja a folyamathoz szükséges kloridion-aktivitást. Ezzel a finomhangolt sorrenddel érhető el az értékes fémek legtisztább és elkülönültkinyerése a legkisebb fajlagos anyagfelhasználás mellett.

11.3 Szakaszos egyensúlyi anioncsérés extrakció

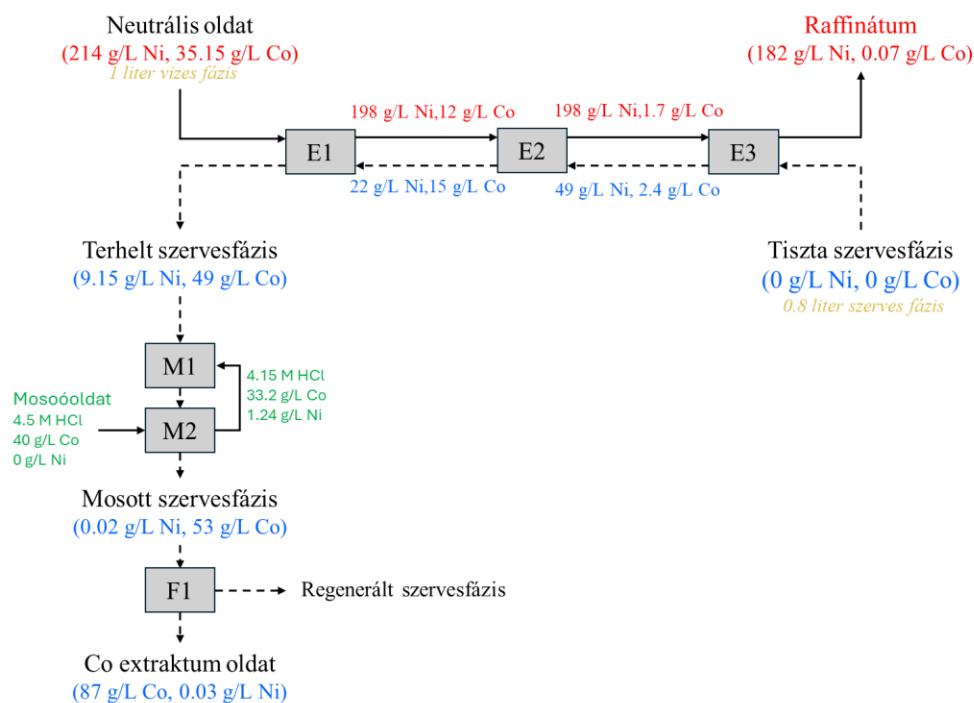
A precipitációs módszerrel előtisztított oldatot először keresztáramú extrakcióval vizsgáltam, elhagyva az elválasztás kromatográfiával történő élesítési lehetőségét a művelet gyorsítása és technikai egyszerűsítése érdekében. Erre a 11.1 és 11.2 fejezetekben meghatározott feltételek mellett elérhető nagy anioncsérés megoszlási különbségek adtak módot. A folyamat jellemzésére mind a vizes és szerves fázisok Co és Ni koncentrációit is elemeztem. Az eredményeket a 16. táblázat mutatja. A vizes fázis az extrakció során minden esetben tiszta gyantával volt érintkezve.

16. táblázat A keresztáramú anioncsérés Co-Ni elválasztás szerves és vizes fázisok közötti megoszlási viszonyai a

| Fázis | Fém | Koncentráció, g/dm ³ | | | | | | |
|-------|-----|---------------------------------|---------------|---------------|---------|----------|-----------|---------|
| | | Extrakció I. | Extrakció II. | Extrakció II. | Öblítés | Mosás I. | Mosás II. | Fosztás |
| | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---------|----|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Szerves | Co | 26,46 | 2,24 | 0,341 | 25,29 | 23,04 | 21,02 | 1,11 |
| | Ni | 35,48 | 49,15 | 54,15 | 0,5 | 0,06 | 0,002 | <0.001 |
| Vizes | Co | 1,68 | 0,135 | 0,01 | 2,87 | 2,22 | 2,01 | 74,15 |
| | Ni | 198,58 | 215 | 198 | 36,65 | 0,4953 | 0,005 | 0,0006 |

Az előtisztított oldat keresztáramú vizsgálata igazolta, hogy bár a kobalt hatékonyan kinyerhető, az oldatban a fém elszegényedésével a szelektív leszorító hatása gyengül az extrakciós lépések során. Emiatt a 200 g/dm³-es nikkel-mátrix akár 30%-os egyensúlyi megkötődést is elérhet a gyantán, aminek csak a teljes kapacitás szab határt. A 8 M sósavas mosás (scrubbing) azonban igen hatékony: két érintkeztetés alatt 99,9%-os nikkeltisztítást tesz lehetővé, lépésenkénti 3–8%-os kobaltvesztéssel. A 0,1 M sósavas fosztás (stripping) a kobalt 96%-át nyeri ki; a maradék a tapadó pórusvíznek és egy minimális mértékű egyensúlyi visszatartásnak tudható be. A keresztáramú extrakcióval noha tiszta Ni raffinátum és Co extraktum állítható elő, az eljárást érdemes tovább fejleszteni. Az iparban a keresztáram helyett szinte kizárólag az ellenáramú extrakciót alkalmazzák [79], mivel az jóval gazdaságosabb és hatékonyabb, noha több fokozat megvalósítását is igényli. Az ellentétes irányú fázismozgás során a kobalt a nagyobb affinitása révén természetes módon szorítja le a nikkelt a gyantáról (self-scrubbing). Ezáltal a mosóágba már eleve tisztább gyantafázis lép be, ami erősen csökkenti a mosási lépések számát és a kobaltvesztéset, miközben növelt terméktisztaságot és koncentrációt biztosít. Az ellenáramú extrakció anyagáramát mutatja a 49. ábra. A folyamat anyagmérlege szemlélteti a kobalt szelektív kinyerésének és koncentrálásának hatékonyságát a nikkel-mátrixból.



49. ábra Ellenáramú anioncerés Co-Ni elválasztás anyagárama és anyagmérlege a .

A háromlépcsős extrakciós szakaszban (E1–E3) a $35,15 \text{ g/dm}^3$ kobalttartalmú belépő neutrális oldat kobaltkoncentrációja a raffinátumban $0,07 \text{ g/dm}^3$ -re csökken, ami 99,8%-os kinyerési hatásfokot jelent. Az ellenáramú elrendezés biztosítja, hogy a legfrissebb gyantafázis találkozzon a már elszegényített vizes oldattal, maximalizálva a szorpciót. A terhelt szerves fázis kezdeti $9,15 \text{ g/dm}^3$ nikkelszennyezettsége így a kétlépcsős mosási szakaszban (M1–M2) nagymértékben, $0,02 \text{ g/dm}^3$ -re mérséklődik. Ebben a fázisban a 40 g/dm^3 kobaltot tartalmazó mosóoldat a kobalt nagyobb szorpciós affinitása alapján szelektíven kiszorítja a nikkelt a gyantáról, miközben a gyantafázis kobaltterhelése 49-ről 53 g/dm^3 -re emelkedik. A folyamat zárásaként a fosztási szakasz (F1) egy tiszta és koncentrált, 87 g/dm^3 kobaltot és mindössze $0,03 \text{ g/dm}^3$ nikkelt tartalmazó termékoldatot eredményez. Ez az elrendezés tehát nem csupán az éles elválasztást valósítja meg, hanem a kobalt koncentrációját is több mint 2,5-szeresre emeli az eredeti oldathoz képest.

Az eljárás konklúziójaként megállapítható, hogy vizes fázisként két élesen elválasztott, nagy tisztaságú fő termék keletkezik: a 87 g/dm^3 kobalt-tartalmú és nikkeltől elválasztott extraktum és a kobalttól megtisztított $\sim 190 \text{ g/dm}^3$ -es nikkeltartalmú raffinátum. A folyamat során elért jelentős koncentrációnövekedés és az egyéb szennyező/kísérő elemek (Fe, Cu, Mn, Zn) eltávolításának a további finomítása - szinte teljes eltávolítása közvetlen utat nyit a jó minőségű és hatékony végső fémkinyeréshez. A Li-ion akkumulátor anyagok visszajáratását szolgáló hidrometallurgiai feldolgozás lényege a fémek ionjainak elválasztása és tiszta oldatokban történő koncentrálása, amire a kutatási munka is fókuszált. Ezek az értékes oldatok azonban nem tekinthetők piacképes végtermékeknek, hiszen oldat formában ezek szállítása és felhasználása nehézkes lenne egy akkumulátorgyártási technológia számára, ahol alapvetően a tiszta fém-vegyületek (sók) jelentik a szükséges nyersanyag állapotot. Ennek érdekében leggyakoribb a „közönséges” teljes bepárlás, ami jelentős energiafelhasználással jár. A továbbiakban célszerűnek tartottam az oldatokból történő szilárd termékek alternatív kinyerésének a lehetőségeit is vizsgálni, gyakorlati szempontok szerint is összehasonlítani.

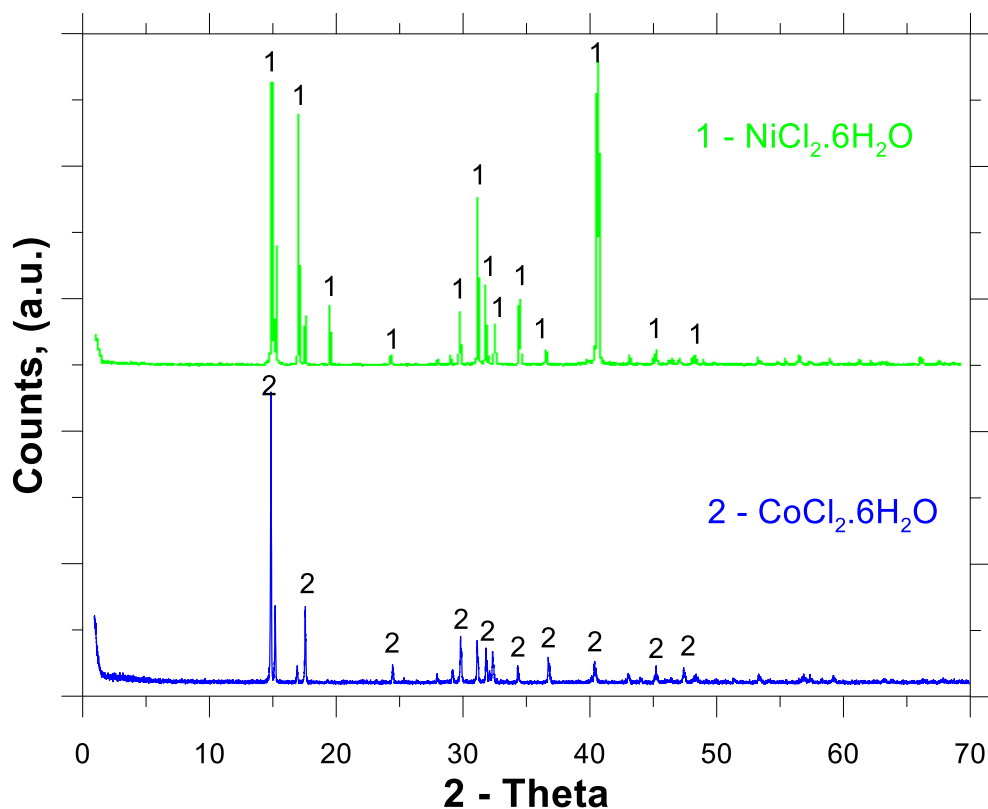
12.A kobalt és a nikkelt visszanyerése a tisztított oldataikból

A precipitációs és ioncserés elválasztó-tisztító műveletek után kapott tisztított és dúsított oldatokból az alábbi három technológiai úton nyerhető ki a fém:

- **Kristályosítás:** Bepárlással tiszta klorid-hidrátokat kapunk; az oldószer itt nem regenerálódik, de a termék közvetlenül értékesíthető.
- **Pirohidrolízis:** Oxidos végterméket eredményez, miközben a sósav regenerálódik, így az közvetlenül visszavezethető a kioldási szakaszba.
- **Elektrolízis:** Tiszta fémes katódot és értékes klórgázt ad. Elsősorban kobaltnál alkalmazható, mivel a nikkelt elektrolízis során fellépő savfelhalmozódás gátolná a zárt körfolyamat fenntartását.

12.1 Kristályosítás

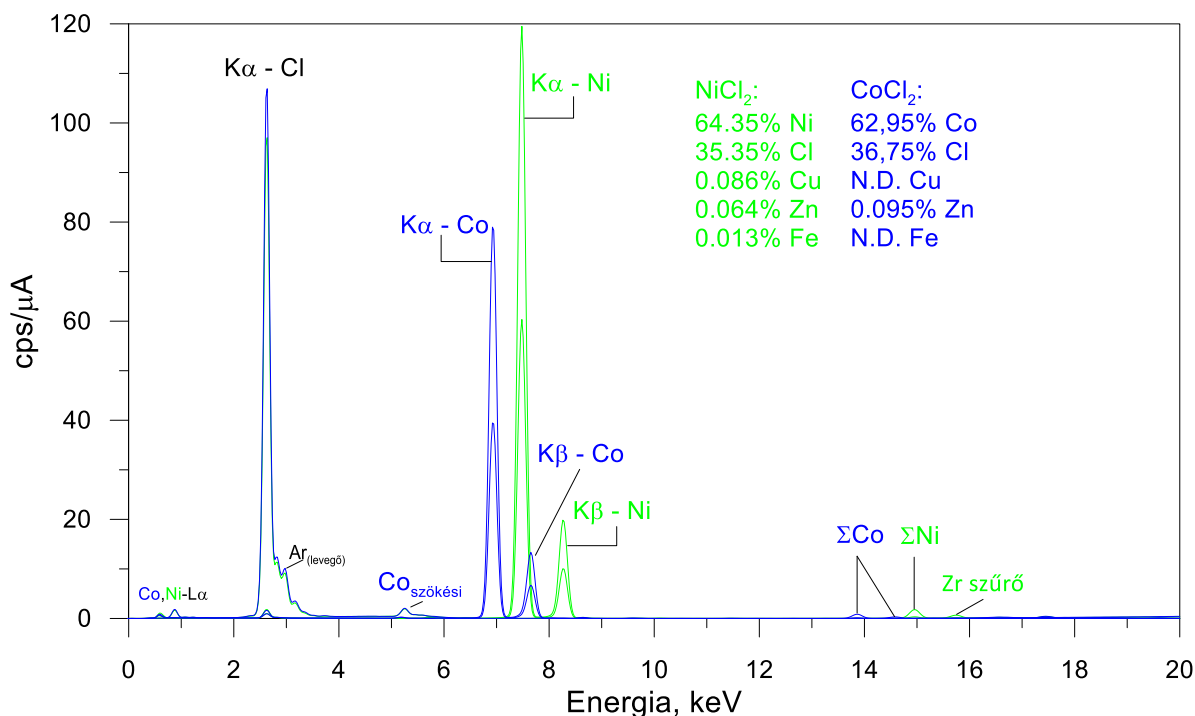
A művelet elve és technikája jól ismert. Ennek megfelelően, az oldatokat szárazra pároltam egy Heidolph Hei-VAP Core MI/G1 típusú rotációs vákuum bepárlóval. A kapott klorid sókat XRD és EDXRF módszerekkel analizáltam. Az 50. ábrán látható XRD spektrum igazolta, hogy a kialakított eljárással kapott fémsók tiszták, valamint állapotuk hexahidrát alakú vegyület.



50. ábra A kristályosított kloridok XRD spektrumai.

Az EDXRF spektrumok (51. ábra) igazolják a kinyert termékek nagy tisztaságát. A mérések során a kvantitatív meghatározási határ (LLQ) 0,0040% a kobalt és 0,0486% a nikkelt esetében, a kimutatási határ (LLD) pedig 0,0013%, illetve 0,0162%.

Mivel a kobalt-termékben a nikkelt, a nikkelt-termékben pedig a kobalt a kimutatási határ alatt marad (nem detektálható), a kapott fém-sók tisztasága meghaladja a műszer érzékenységét, ami bizonyítja az anioncserés technológia kiváló szelektivitását.



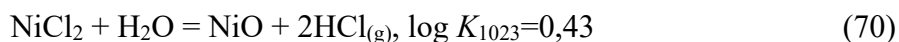
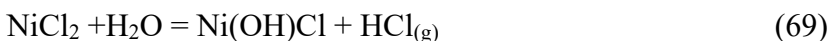
51. ábra A klorid hexa-hidrátok EDXRF spektrumai és a kvantitatív analízis eredményei.

Az EDXRF spektrumokon a kobalt és a nikkelt csúcsai markánsan elkülönülnek. Noha a két elem karakterisztikus energiái közel esnek egymáshoz, az ábrán egyértelműen látszik, hogy nincs spektrális átlapolódás. A Zr 15,7 keV értéknél megfigyelhető csúcsa a mérés során alkalmazott Zr szűrőből ered, amely a Co-Ni élesebb kimutatáshoz szükséges háttérzaj csökkentése érdekében került alkalmazásra. A minták nagyfokú tisztaságát jelzi, hogy egyik elem spektrumában sem detektálható a másikra jellemző járulékos csúcs, ami igazolja a kidolgozott elválasztási eljárás hatékonyságát.

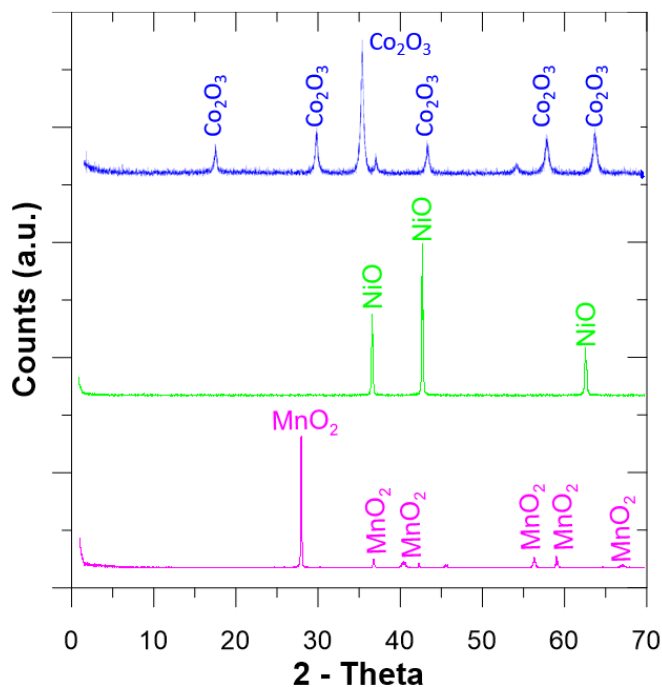
Fontos kiemelni, hogy ezen vegyületek valójában csak ~25 %-a értékes fém, a maradék klór és hidratvíz, ami a logisztika szempontjából hátrányos. Ezen sók felhasználhatók a Li-akkumulátor gyártásához szükséges pCAM anyagok előállítására, de a vegyipar és a galvánipar is kifejezetten előnyösen tudja hasznosítani őket.

12.2 Pirohidrolízis

A pirohidrolízis vizsgálata során az oldatokat szinterelt korund tégelyben, fokozatos hevítéssel 750°C-ig melegítettem, majd 10 perc hűtőtartás következett. A 750°C az iparban is ilyen célra alkalmazott hőmérséklet [99]. A keletkező (fekete) oxidokat, valamint az oxidatív precipitációval nyert – majd 750°C-on kalcinált - MnO_2 -ot XRD technikával vizsgáltam. A nikkell-klorid pirohidrolitikus bontása az alábbi fő reakció szerint léphet fel:



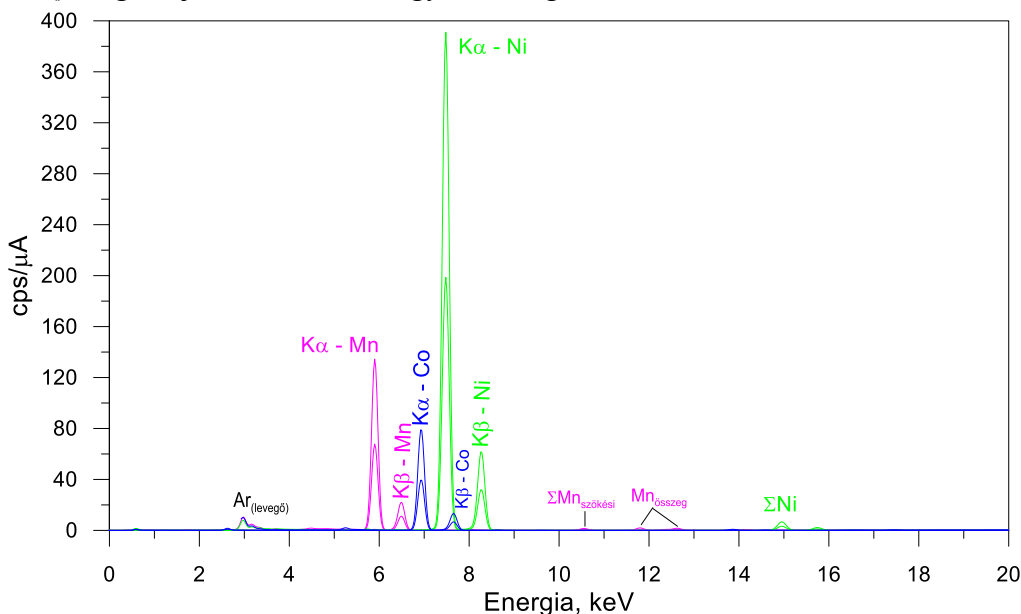
A folyamat 750°C hőmérsékleten spontán zajlik. A reakció teljessé válását a Le Chatelier-elvnek, illetve az egyensúlyi állandón keresztül ható kényszernek megfelelően a HCl gáz folyamatos eltávolítása biztosítja, ami a reakciót tartósan a termékképződés irányába tolja el. Az XRD-vizsgálat (52. ábra) kimutatta, hogy a pirohidrolízis során maradéktalanul klórmentes oxidok keletkeztek. A kobalt esetében a módszer sajátossága, hogy a fém trivalens állapotban, (kobalt-trioxid) formájában nyerhető ki. Az irodalmi adatokkal összehangban a kobalt-klorid termikus bontása során ezen a hőmérsékleten a vegyes vegyértékű, spinell-szerkezetű oxid keletkezése a termodinamikailag kedvező folyamat.



52. ábra A pirohidrolízissel kapott Co-Ni-Mn oxid XRD spektrumai.

Az XRD-spektrumok alakja alapján a NiO kifejezetten kristályos szerkezetű, és a klórmentesítő hőkezelés hatására a MnO_2 is hasonlóan rendezett karakterisztikát vett fel. Ezzel szemben a kobalt-termék spektruma inkább kevésbé kristályos jelleget mutat, ami arra utal, hogy a vizsgált

pirohidrolízis-körülmények (hőmérséklet és időtartam) mellett a kristályrács teljes kifejlődése elmaradt, és egy kevésbé rendezett anyagszerkezet jött létre. Továbbá, az 53. ábrán látható EDXRF spektrumok () is igazolják a termékek nagy tisztaságát.



53. ábra A Co-Ni és Mn termékek EDXRF spektrumai és kvalitatív elemvizsgálata.

A kinyert MnO_2 és NiO sokoldalú ipari alapanyag: kiemelt szerepük van az akkumulátorgyártásban, a katalízisben, valamint a speciális és ferro-ötvezetek előállításában. A kapott Co_2O_3 felhasználható a hagyományos LCO (lítium-kobalt-oxid) vagy a modern NMC katódanyagok gyártásához, ahol a szintézis során kobalt-oxidot kalcinálnak lítiumvegyületekkel, de míg a jól kristályosodott NiO és MnO_2 stabil kiindulási fázist biztosíthat, a rendezetlen szerkezetű kobalt-oxid esetében nem garantált az a szerkezeti reprodukálhatóság, ami a modern energiatárolók szigorú minőségi követelményeihez szükséges. Azonban a kobalt-oxid termék részben amorf karaktere technológiai kihívást jelenthet. Az akkumulátor-kémiában a prekursor kristályszerkezete és morfológiája alapvetően meghatározza a végtermék elektrokémiai stabilitását és ionvezetési képességét [125].

Az klorid-hidrátokkal szemben ezen vegyületek értékes fémtartalma már nagyobb. A Ni termék 78,58% Ni, a Co_2O_3 71,06% míg a MnO_2 63,19%-a fém. Az elemzett (ICP-OES) koncentrációkat mutatja a 17. táblázat. Ahogy látható minden termék >99% tiszta, illetve a Co, Ni esetében 99,9% feletti a tisztasági fok.

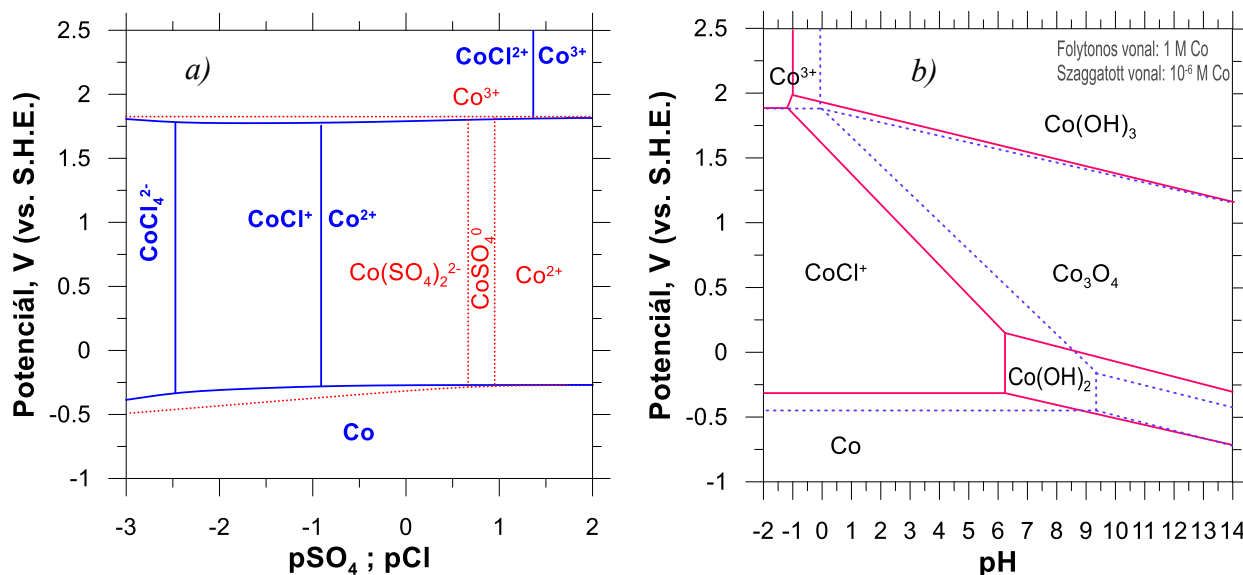
17. táblázat A pirohidrolízis oxidos termékeinek fémkoncentrációi.

| Vegyület | Koncentráció, % | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------|-------|-------|------|-------|--------|--------|--------|
| | Co | Ni | Mn | Fe | Cu | Al | Zn | Li |
| NiO | 0,012 | 99,93 | 0,04 | 0,01 | 0,005 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Co ₂ O ₃ | 99,94 | 0,026 | 0,01 | 0,01 | 0,010 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| MnO ₂ | 0,24 | 0,10 | 99,12 | 0,11 | 0,19 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |

12.3 A kobalt katódos redukciója kloridos elektrolitból

A tisztított kloridos elektrolitból történő elektrolitikus leválasztás (electrowinning) az akkumulátorgyártásra esetleg nem közvetlenül visszajártható kobalt-oxid termék helyett egy szélesebb körben hasznosítható értékes fém terméket adhat. A fémes kobalt nagy hozzáadott értékű termék, amely ötvözetgyártásra, félvezető gyártásra, vegyszeres és különféle ötvözetek gyártására széleskörűen hasznosítható. A poralakú vegyületekkel ellentétben a kompakt fém forma nem porzik és a szállított tömeg 100%-a tiszta fém, azaz logisztikailag is kedvezőbb. Technológiai szempontból az eljárás lehetővé teszi az oldat (elektrolit) zárt körfolyamatban tartását. Emellett az anódon fejlődő klórgáz nem hulladék, hanem értékes melléktermék, ami megfelelően gyűjtve, akár közvetlenül visszavezethető a technológiai sor korábbi szakaszába az oxidatív precipitáció reagenseként. A kloridos elektrolízis paramétereinek validálásához összehasonlító vizsgálatokat végeztem az iparban standardnak számító szulfátos rendszerrel. Ehhez ipari tisztaságú CoSO₄ sóból készült oldatot alkalmaztam, amit a saját kísérleteimből származó CoCl₂ oldat elektrolitként alkalmazásával vettem össze. Ez a párhuzamos vizsgálat lehetővé tette a kloridos technológia hatékonyságának az objektív értékelését a jól ismert ipari eljárás jellemzőihez képest.

A katódos redukció hatékonysága szempontjából kritikus a kobalt elektródpotenciál-viszonyainak pontos ismerete. Ennek feltérképezésére elkészítettem a kobalt kombinált E-pCl-pSO₄ diagramját, valamint kifejezetten a kloridos rendszerre vonatkozó E-pH (Pourbaix) diagramot, mindkettőt az 54. ábra mutatja.

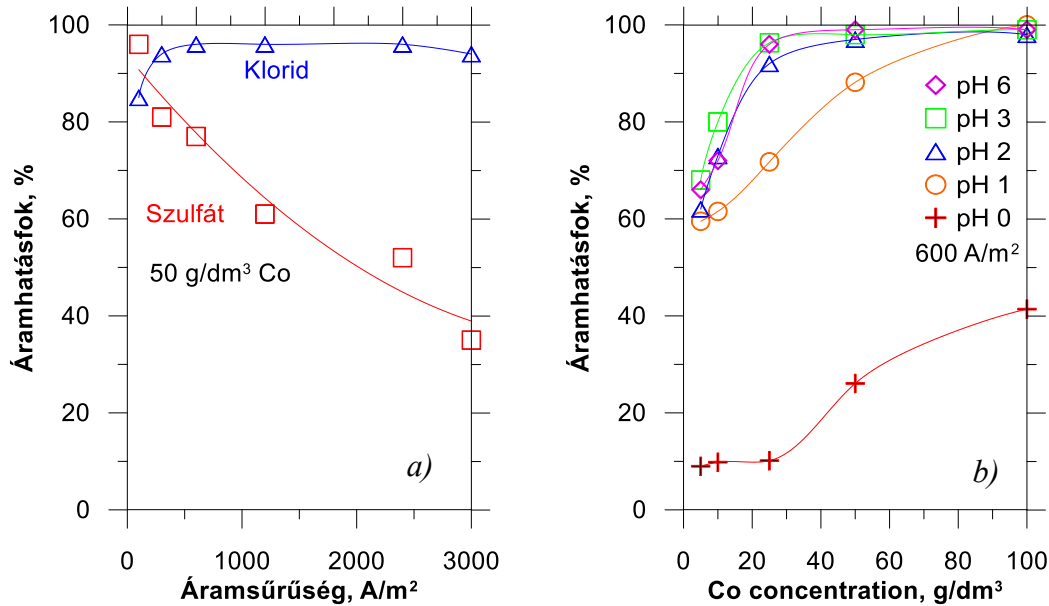


54. ábra A Co E-pCl-pSO₄ diagram (a) és a kobalt E-pH diagramja (b).

Első áttekintésre, a szulfátos és kloridos rendszerek elektrokémiai viselkedése a nagyobb anion háttér tartományában (54.a ábra 0-tól balra eső területei) eltérése alapvetően a Co(II) kloridos komplex ionok megjelenésével függ össze. A Co(II)/Co formálpotenciál érték ennek betudható negatív eltolódása kis mértékű kedvezőtlen hatást okoz a katódos redukcióra. A leválási hatékonysággal és minőséggel összefüggő kinetikai szerepe (pl. polarizáció, leválási morfológia, stb.) azonban a korábbi kloridos közegekben kimutatott általános jellemzők alapján [126] [127] [nehézségeket okozhat. A sajátosságok a kobalt(II)-ionok koordinációs környezetére vezethető vissza. Szulfátos közegben a Co(II) és a szulfátionok között elsősorban elektrosztatikus kölcsönhatás érvényesül, ami jellemzően külső szférás komplexek és stabil ionpárok kialakulásához vezet [58]. Ezzel szemben a kloridos rendszerben belső szférás komplexek jönnek létre, ahol a kloridionok közvetlenül kiszorítják a vízmolekulákat a hidratburokból. A komplex ionok képződése csökkenti a szabad fémion-aktivitást, aminek következtében a redoxpotenciál eltolódik a negatívabb irányba. Noha a komplexképződés mértéke és a koordinációs szám a kloridos közegben nagyobb, az elektródpotenciál csökkenése mérsékeltebb marad a megfelelő szulfátos redox-párhoz képest. Technológiai szempontból meghatározó, hogy az elektrolízis során alkalmazott 1–5 M anion-koncentráció tartományában a két rendszer redox-potenciálja közel azonos értéket vesz fel. Ugyanakkor, az elektrolízis gyakorlati megvalósítása során a pH-szabályozás kiemelt jelentőséggel bír. Magasabb pH-értékek mellett a kobalt oxidációja, valamint – különösen a katódközei diffúziós határteregben – a precipitáció (csapadékképződés) kockázata jelentősen megnő. A helyileg leváló hidroxidok vagy bázikus sók beszennyezhetik a fémfelületet, ami kritikusan rontja a katód minőségét és a folyamat áramhatásfokát, sőt a leválási morfológiát is.

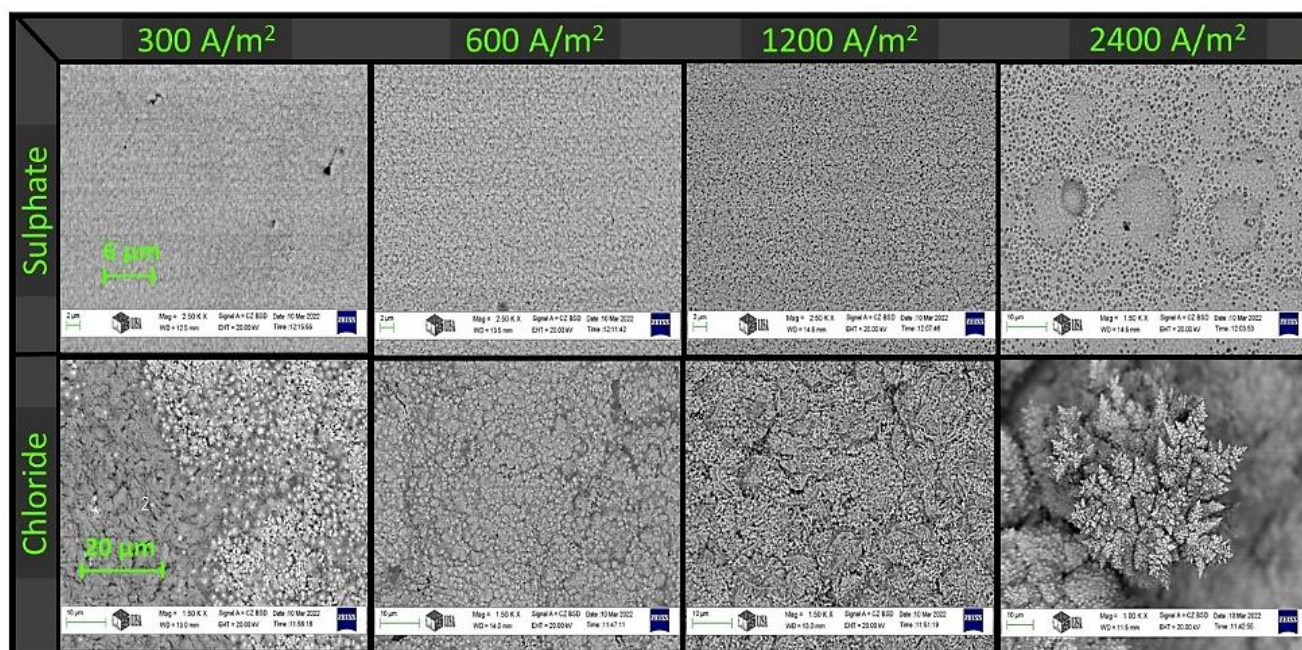
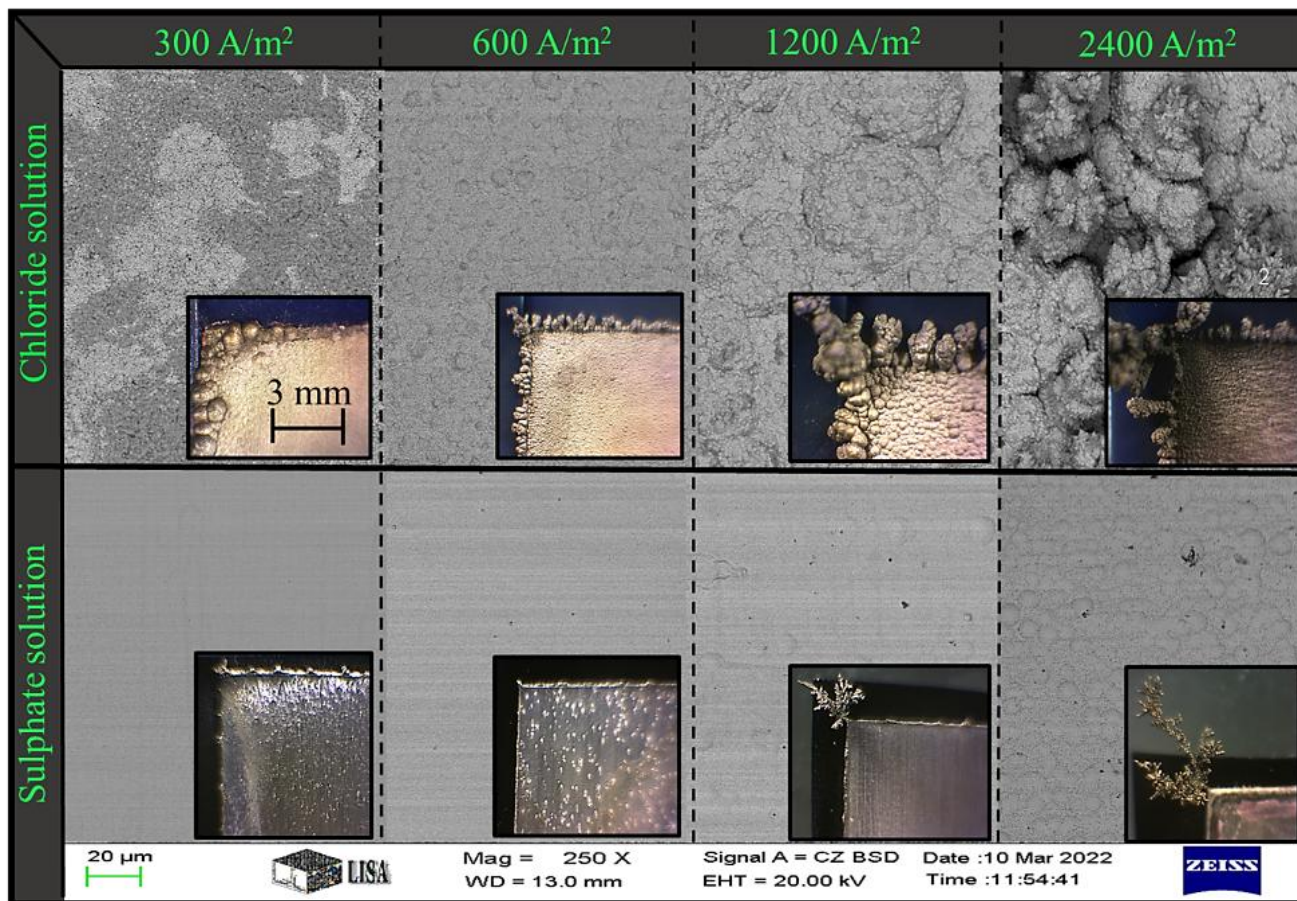
Elsőként az áramsűrűség, a pH és a kobaltkoncentráció leválasztási folyamatra gyakorolt hatását vizsgáltam. A kísérleti eredményekből szerkesztett 55. ábra szemlélteti a folyamat fő jellemzőinek,

a geometriai áramsűrűségnek és a kezdeti Co-koncentrációnak az áramhatásfokban megnyilvánuló szerepét.



55. ábra Az áramsűrűség áramhatásfokra gyakorolt hatása kloridos és szulfátos elektrolitban (a) és a Co-koncentráció valamint pH együttes hatása (b) a kloridos oldatból történő Co leválasztás áramhatásfokára.

A kloridos közeg kiemelkedően nagyobb áramhatásfoka az áramsűrűség emelésével tovább javul, lehetővé téve a nagy termelékenységű elektrolízist. A 90%-os szint eléréséhez legalább 50 g/dm³ Co-koncentráció és pH>2 szükséges, de pH > 3 felett a hatásfok már eléri a maximumot. A SEM és sztereomikroszkópos felületelemzés (56. ábra) pontos képet ad a technológiai paraméterek és a kristálymorfológia közötti közvetlen összefüggésekről.



56. ábra A kloridos és szulfátos közegből különféle áramsűrűségeken leválasztott Co katód SEM és sztereomikroszkópos felvételei.

Látható, hogy a szulfátos fürdőből leválasztott kobalt rendkívül sima fényes felületű, míg a kloridos rendszerből hasonló körülmények között leválasztott fém lényegesen durvább kristályszerkezetű. A jelenségek hátterében elsősorban a csereáramsűrűség (j_0) kloridos rendszerekben általában nagyobb értéke, így az aktiválási túlfeszültség visszaszorulása [126], és a kloridionok katalitikus hatása áll. A két közeg esetében a kinetikai viszonyok eltérőek:

- **Kloridos közeg:** A kloridionok ún. hídképző ligandként viselkednek [128] [129]. Adszorbeálódnak a katód felületén, és "hidat" képeznek a fémfelület és a hidratált kobaltionok között, megkönnyítve az elektronátmenetet. Ez jelentősen megnöveli a j_0 értékét.
- **Szulfátos közeg:** A szulfátion nagyobb, kevésbé polarizálható, és nem rendelkezik ilyen specifikus katalitikus hatással. Itt a j_0 sokkal kisebb, a folyamat "nehézkesebb, de a töltésátmenet inhibíciója miatt a leválás egyenletesebb és tömörebb.

A morfológiát a kristálycsírázás és a kristálynövekedés aránya határozza meg, amit a túlfeszültség (η) irányít [130].

- **Szulfátos oldat (Nagy túlfeszültség):** Mivel kicsi a j_0 ugyanazon áramsűrűség eléréséhez sokkal nagyobb aktiválási túlfeszültségre van szükség. Az elektrokémiai törvényszerűség szerint a nagy túlfeszültség a csíráképződést segíti elő a növekedéssel szemben. Sok apró szemcse keletkezik, ami sima, finomszemcsés, fényes felületet eredményez.
- **Kloridos oldat (Kis túlfeszültség):** A nagy j_0 miatt az aktiválási túlfeszültség kicsi. Ilyenkor a rendszernek "van módja" a meglévő kristályrácsokat építeni ahelyett, hogy újakat hozna létre. Ez kedvez a kristálynövekedésnek, ami durvább, makroszkopikusan érdesebb morfológiát (esetenként dendritesedést) okoz. A SEM felvételeken (56. ábra) is ez látszik.

A kobalt leválása mellett mindig zajlik a vizes közegben szokásos mellékreakció: a hidrogénfejlődés. Az áramhatásfokot az növeli, ha a fémleválás képes elnyomni a hidrogénfejlődést.

- **Kloridos előny:** A kloridionok specifikusan a Co(II) fémionok redukcióját gyorsítják (növelik a Co j_0 -ét), miközben a hidrogénleválásra gyakorolt hatásuk kisebb. Emiatt a kobalt leválása kinetikailag kedvezőbbé válik a hidrogénhez képest.
- **Vezetőképesség:** A kloridos oldatok vezetőképessége általában jobb, kisebb az ohmos ellenállás, ami csökkenti a cellafeszültséget és javítja az energiahatékonyságot is.
- **Kompleképzés:** A kloridionok gyenge komplexeket képeznek a kobalttal, ami csökkenti a dehidratációs energiát a katód felületén, segítve a leválást.

Továbbá, a kloridos közegben tapasztalt felületi durvulás következtében az "f" érdességi tényező megnő, így a valós áramsűrűség ($j_{\text{valós}}$) jelentősen elmarad a látszólagos geometriaitól ($j_{\text{geometriai}}$):

$$j_{\text{valós}} = \frac{I}{A_{\text{valós}}} = \frac{j_{\text{geometriai}}}{f} \quad (71)$$

Mivel azonos áramerősség mellett a töltésátvitel nagyobb tényleges felületen oszlik el, a lokális áramsűrűség lecsökken. Ez a jelenség alapvetően befolyásolja a leválási kinetikát, mérsékelve a felületi túlfeszültséget és a mellékreakciók intenzitását. A kobalt a hidrogénfejlesztési reakció (HER) szempontjából a közepes túlfeszültségű fémek közé tartozik. A túlfeszültség (η) kiszámításához a Tafel-egyenletet használtam [131]:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (72)$$

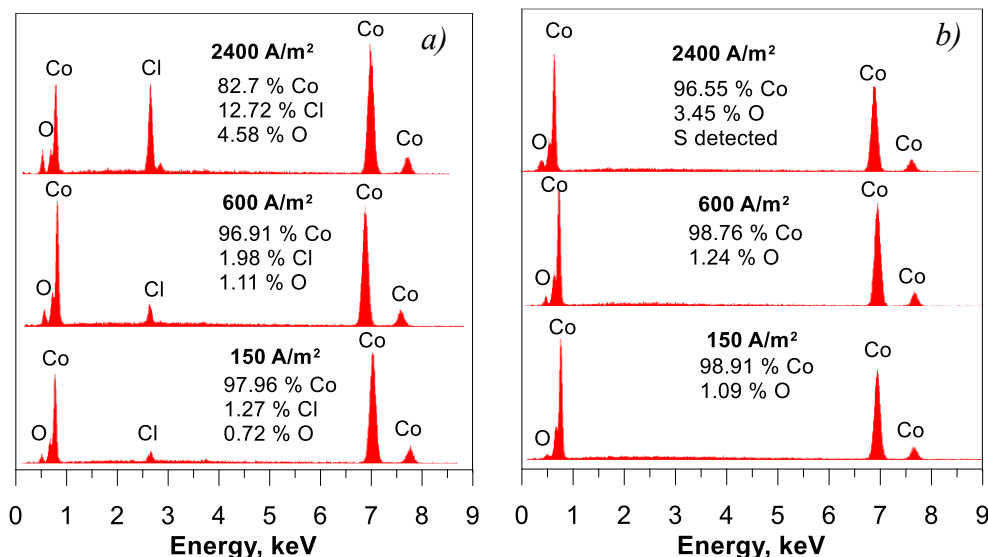
Ahol „ j ” az áramsűrűség, az „ a ” és „ b ” pedig anyagspecifikus konstansok, amelyek alapvető információt hordoznak a reakció mechanizmusáról és a katalitikus aktivitásról. A Co esetében az „ a ” értéke 0,7 – 0,8 V míg a „ b ” értéke 0,12 – 0,14 V/dekád. [81] A 0,13 V/dekád körüli érték arra utal, hogy a folyamatot az első elektronát lépés (az adszorbeált hidrogénatom kialakulása, az ún. Volmer-reakció) korlátozza [129]. Az „ a ” paraméter tulajdonképpen a túlfeszültség értéke egységnyi áramsűrűségnél:

$$a = -b \cdot \log j_0 \quad (73)$$

Látható, hogy az „ a ” értéke szoros összefüggésben van a csereáramsűrűséggel (j_0). Minél kisebb a j_0 (minél "lassabb" az egyensúlyi csere), annál nagyobb lesz az „ a ” konstans, tehát annál nagyobb túlfeszültség kell a reakció beindításához. Mivel a kobaltfelületen tapasztalható hidrogénfejlődés „ b ” értéke (0,13 V/dekád) viszonylag nagy, a hidrogén árama sokkal lassabban nő a potenciál emelésével, mint a kobalté, ha utóbbi katalizálva van kloridos közegben. A hidrogén túlfeszültség Co esetében 100 A/m² áramsűrűség mellett 0,35 – 0,45 V míg 1000 A/m²-en 0,5 – 0,6 V. A hidrogénfejlődési reakció sebessége (árama) hatványozottan nő a túlfeszültség (és így a lokális áramsűrűség) növelésével [129]. A kloridos közegben a kobalt leválása a nagy csereáramsűrűség miatt már kis túlfeszültségen is jelentős. Ha a felület érdessége miatt a valós áramsűrűség lecsökken, az elektródpotenciál eltolódik a pozitívabb irányba (kisebb lesz az aktiválási túlfeszültség). Ezen a kevésbé negatív potenciálon a hidrogénfejlődés sebessége sokkal erősebben visszaesik, mint a kobalté. Azaz áram nagyobb hányada fordítódik kobaltion-redukcióra, tehát az áramhatásfok javul.

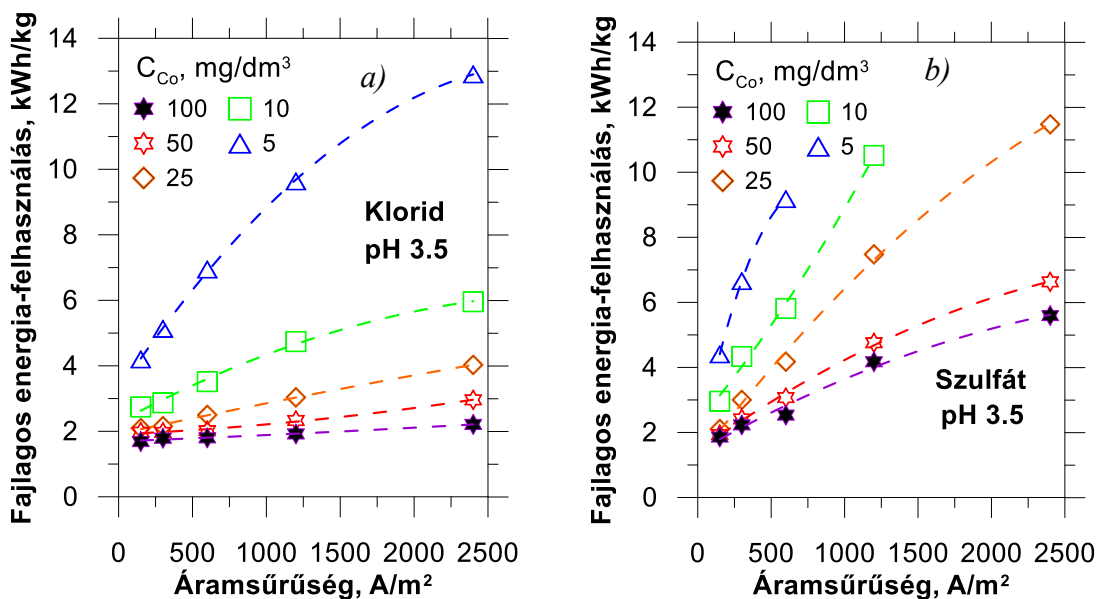
Összegzésként megállapítható, hogy a Co(II)-kloridos közeg alkalmazása az áramhatásfok tekintetében jelentős technológiai előnyt kínál a hagyományos szulfátos rendszerekkel szemben [132]. A kedvezőtlenebb kinetikai viszonyok ellenére a katódmorfológia kellően tömör és kompakt marad. Ez lehetővé teszi a nagy áramterhelés melletti, termelékeny fémkinyerést anélkül, hogy a végtermék mechanikai integritása vagy tisztasága csorbulna. Azonban, az 57. ábrán bemutatott EDS összetételi analízis rávilágított, hogy kloridos közegben – különösen magas áramsűrűség mellett – jelentősebb a katódfémbe visszamaradó elektrolit-szennyeződés. A durvább felületi morfológia és a kristályok közötti pórusok kedveznek az oldat bezáródásának,

ami a termék előírt tisztaságának biztosításához az eddiginél intenzívebb és alaposabb mosást igényel.



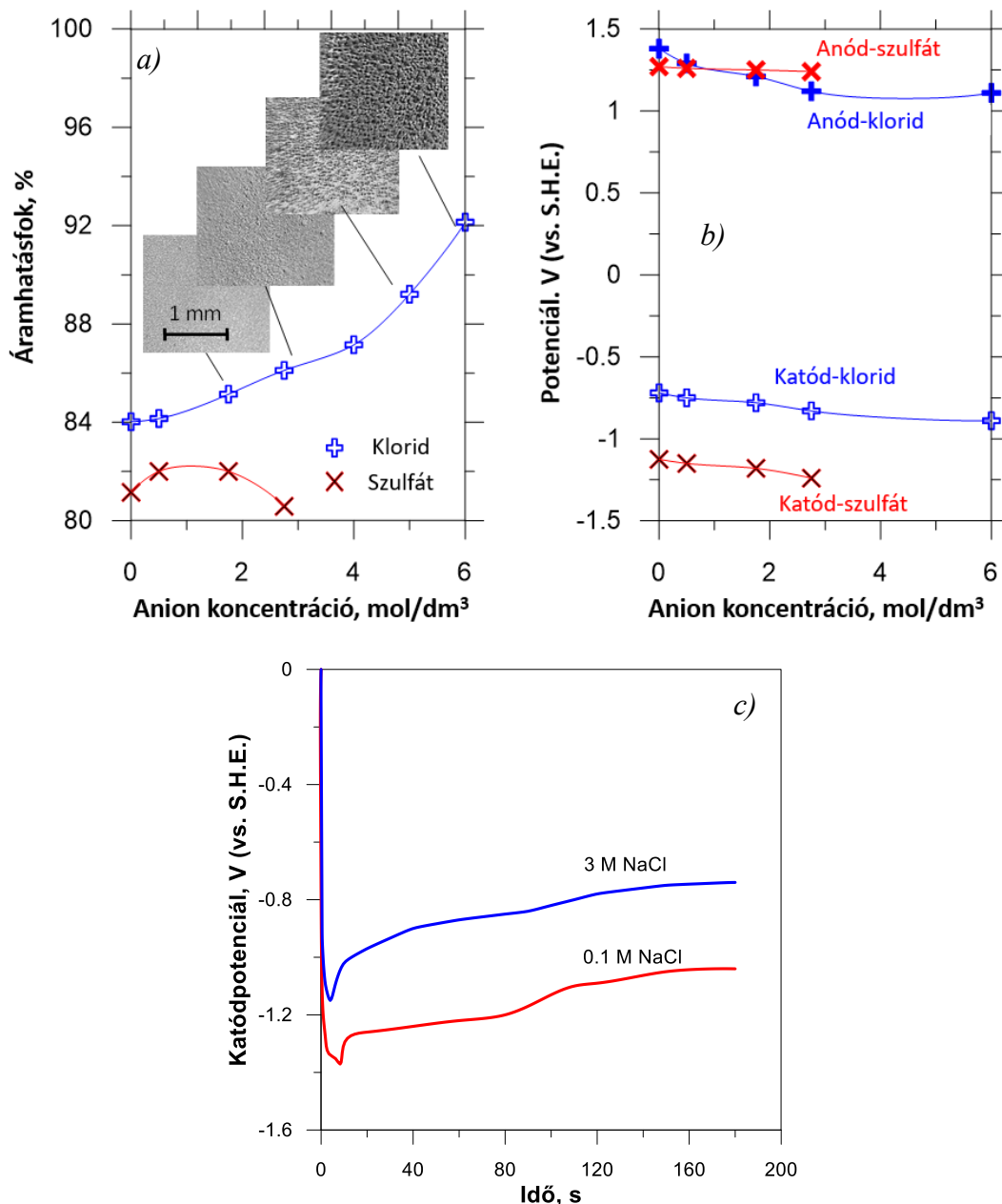
57. ábra A kloridos (a) és szulfátos (b) elektrolitból különböző látszólagos áramsűrűségeken leválasztott Co katódfelek EDS spektrumai.

A kloridos közeg kiváló vezetőképessége szemben a szulfátossal (130 mS/cm vs. 45 mS/cm) és magasabb áramhatásfoka mérsékli a kádfeszültséget [133]. Ezáltal a fajlagos energiafelhasználás jelentősen, több mint 1 kWh/kg Co-tal csökken, ami különösen nagy áramsűrűségeknél eredményez jelentős mértékű energiamegtakarítást a szulfátos rendszerhez képest. Ez látható az 58. ábrán.



58. ábra A kloridos (a) és szulfátos (b) elektrolízis fajlagos energiafelhasználása különböző Co koncentrációk és áramsűrűségek mellett.

A továbbiakban, az oldatvezetőségekkel (NaCl és Na₂SO₄) történő adalékolásának a hatását is vizsgáltam, tekintettel az áramsűrűsége, a katódmorfológiára és az elektródpotenciálokra. A vezetősók módosítják az oldat vezetőképességét és az ionaktivitásokat, közvetlenül befolyásolva a leválási túlfeszültséget és a kialakuló kristályszerkezetet. Az 59. ábrán bemutatott eredmények igazolják, hogy a sókoncentráció pontos beállításával tovább optimalizálható az energiahatékonyság és a fémfelület minősége.



59. ábra A vezetősók hatása az áramhatásfokra (a) és az elektródpotenciálokra (b), illetve a különböző NaCl koncentrációk mellett felvett krono-potenciál görbék (c).

A kloridion-koncentráció növelése mérsékli az elektródpotenciálokat: kedvez az anódos klórfejlődésnek és tükrözi a kobalt katód komplexképződés miatti potenciálcsökkenését. Ezzel szemben a szulfátos közeg alacsonyabb katódpotenciálja az intenzívebb hidrogénfejlődés következménye. A kloridionok jelenléte folyamatosan javítja az áramhatásfokot és a felületi érdesség fokozásával támogatja a kobalt leválását. Ezzel szemben a szulfátion-koncentráció emelése csak 1 M értékig mutat kismértékű javulást, e felett pedig kifejezetten rontja a folyamat hatékonyságát. A kloridionok jótékony hatása a kinetikai paraméterekben is szembetűnő. A kronopotenciometriás görbék ($E-t$ görbék) alapján megállapítható, hogy kisebb NaCl-koncentráció mellett a leválasztási potenciál negatívabb tartományba tolódik. A kezdeti szakaszban – az oldat kisebb vezetőképessége és a kobaltleválás nagyobb aktiválási túlfeszültsége miatt – a nukleációra (csíráképzésre) jellemző „potenciálgödör” kialakulása időben eltolódik. A krisztallizációs túlfeszültség szintén jelentősebb ezekben az esetekben, mivel a kloridionok katalitikus hatása kevésbé érvényesül.

Megfigyelhető továbbá, hogy nagyobb kloridion-koncentráció esetén a görbe meredekebben emelkedik (pozitívabb irányba). Ez a felület érdessé válására, azaz a durvuló morfológiára vezethető vissza: a növekvő valós felület csökkenti a lokális áramsűrűséget, ami mérsékli a polarizációt és stabilizálja a leválasztási folyamatot. A kloridion-koncentráció növekedése összetett módon befolyásolja a diffúziós túlfeszültséget (η_d). Míg a fentiek szerint az aktiválási túlfeszültség csökken, a diffúziós (koncentrációs) túlfeszültségnél a kép árnyaltabb. A diffúziós túlfeszültséget alapvetően a az aktív ionok felülethez jutása határozza meg, amikorlátos sebességű, így felléphet a határáramsűrűség (j_{lim}). Ennek az arányában kifejezett relatív áramsűrűség alapján kifejezhető ez a gátolt iontranszportból eredő túlfeszültség komponens [129]:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (74)$$

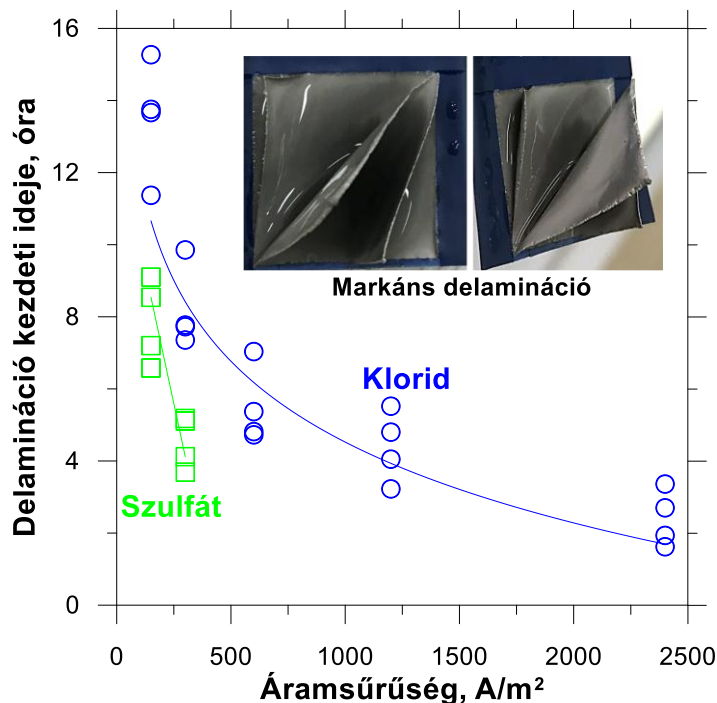
Ahol a határáramsűrűség zéró felületi ionkoncentráció esetén lép fel, az értéke így: $j_{lim} = \frac{nFDc_0}{\delta}$.

Ahol a linearizált diffúziós tartomány szélessége δ , D pedig a diffúziós tényező. A klorokomplexek szerkezete és hidratációs burka más, mint a hexaakvo-ioné. Noha a kloridion nagyobb, mint a vízmolekula, a komplex körüli "másodlagos hidratációs burok" gyakran lazább, ami elvileg növelhetné a diffúziós együtthatót. Gyakorlati mérések azonban azt mutatják, hogy a kloridkoncentráció növelésével a diffúziós együttható gyakran kismértékben csökken. [128] Azonban, a hozzáadott NaCl hatására az oldat dinamikai viszkozitása (μ) jelentősen megnő, azaz a Stokes-Einstein összefüggés ($D \propto \frac{1}{\mu}$) az ionok mozgékonyasága csökken, ezáltal a határáramsűrűség is csökken, tehát a diffúziós túlfeszültség hamarabb és erősebben jelentkezik egy adott áramsűrűség mellett [128]. A jelenség hátterében az elektrosztatikus taszítás áll: a negatív töltésű anionos kloro-komplexek taszítódnak a negatív potenciálú katódfelülettől. Emiatt az ionoknak az elektromos tér ellenében, tisztán diffúziós transzporttal kell eljutniuk a határfelületre, ami növeli a diffúziós túlfeszültséget. Ezt a gátoltságot ugyanakkor részben ellensúlyozza a leválási folyamatot kísérő komplexbomlás, ami a határfelület közvetlen közelében felszabaduló Co^{2+} ionok révén

segíti a töltésátvitelt. Látható, hogy a kloridion koncentráció vizsgált tartományban való növelése javítja az elektrolízis hatásfokot, mert az aktiválási túlfeszültség csökkenése dominánsabb a diffúziós túlfeszültség növekedésével szemben. Továbbá, a töményebb NaCl oldatban drasztikusan csökken a víz aktivitása, ami visszafogja a katódos H₂ redukciót. A kisebb aktiválási túlfeszültség magyarázza egyben a durvuló katódfelletet is, hiszen a rendszer a már meglévő kristályokat építi. A kloridionok noha segítik a levállást, erősen adszorbeálódnak is a felületen, így valamelyest inhibiálják is az elektrokristályosodást.

A kloridos közegben tapasztalt mérsékeltebb hidrogénfejlődés az áramhatásfok növelésén túlmutató, technológiai szempontból is kritikus előnyöket hordoz. A szulfátos rendszerekben végzett kobalt-elektrolízis egyik legsúlyosabb ipari problémája a delamináció, amely során a leválasztott fémréteg a jelentős belső feszültségek hatására „lefejt saját magát” az alaplemezről [133]. E jelenség egyik fő kiváltó oka a hidrogén-adszorpció okozta ridegedés (hydrogen embrittlement). Ez a spontán fizikai lehasadás komoly üzembiztonsági és hatékonysági kockázatot jelent: sérüléseket okozhat, rövidre zárhatja az elektrolizáló cellát, és jelentősen megnehezíti a katódok mozgatását, illetve kinyerését.

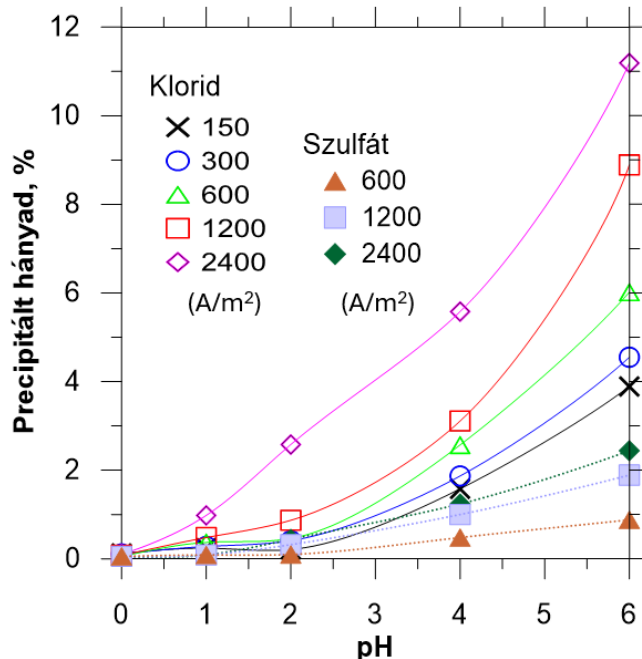
Ezért megvizsgáltam, hogy a kloridos, illetve a szulfátos közegben milyen paraméterek mellett jelentkezik a delamináció, és ez miként befolyásolja a leválasztott fémréteg integritását. A 60. ábra görbéi azt mutatják meg, hogy mennyi időt bír ki a bevonat, mielőtt a belső feszültség és a tapadási gyengeség miatt leválna a katódról.



60. ábra A delamináció kezdeti ideje az áramsűrűség függvényében kloridos és szulfátos oldatokban.

Mivel a szulfátos közegben nagy az aktiválási túlfeszültség, ami finom szemcseszerkezetet eredményez, ezáltal a finom szemcsék között sok a szemcsehatár. A kristályok növekedésekor fellépő összehúzóási kényszer miatt a szulfátos bevonatokban növekvő húzófeszültség ébred. Ez a feszültség arra törekszik, hogy a bevonatot letépje a felületről. Ezzel szemben a kloridos közeg „karfiol-szerű” durvább szerkezet lazább kristálykapcsolatokat jelent. Bár esztétikailag nem olyan szép, a mechanikai feszültség sokkal jobban eloszlik vagy relaxálódik ebben a struktúrában. Továbbá, a hidrogén atomi formában beépül a kobalt rácsába, torzítja azt, és rideggé teszi a réteget. Amikor a hidrogénatomok a bevonat és az alapfém határfelületén H_2 gázzá egyesülnek, mikrobuborékokat képeznek, amik „felfeszítik” a bevonatot. Mivel a klorid elektrolitban jobb az áramhatásfok (kevesebb a H_2), ez a roncsoló hatás sokkal később jelentkezik.

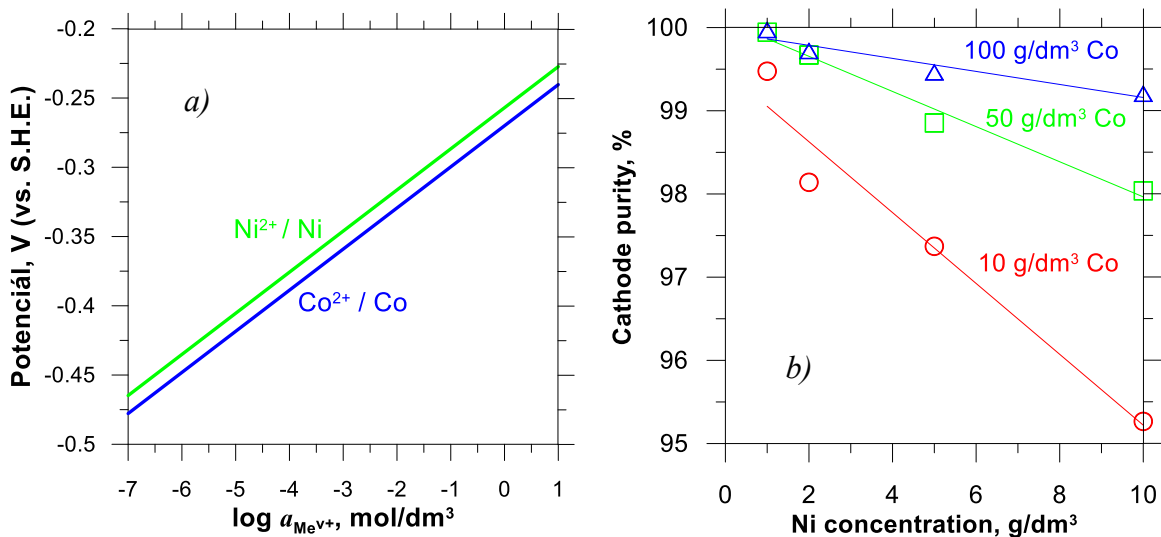
A fentiek alapján látható, hogy a kloridos elektrolitok alkalmazása számos előnyt kínál a szulfátos rendszerekhez képest, és az ioncserével tisztított $CoCl_2$ -oldatból történő fémleválasztás technológiailag kifizetődő alternatíva. Ugyanakkor a kloridos közeg jelentős technológiai kihívást is okoz. Az anódon fejlődő klórgáz következtében – különösen magasabb pH-tartományban – az elektrolitban oldott klór, hipoklórossav ($HClO$) és hipoklorit-ionok (ClO^-) jelennek meg. Ezek az ágensek képesek a $Co(II)$ -ionokat $Co(III)$ állapotba oxidálni, ami nemkívánatos csapadékképződéshez vezet. E jelenség számszerűsítése érdekében szükségessé vált a csapadékképződés mértékének összehasonlító vizsgálata kloridos és szulfátos oldatokban, azonos elektrolízis-időtartam mellett. Ezeket az eredményeket a 70. ábra foglalja össze.



70. ábra A pH és a geometriai áramsűrűség (A/m^2) hatása a kobalt precipitáció mértékére kloridos és szulfátos oldatokban.

A szulfátos rendszerekben az oxidatív precipitáció mértéke számottevően alacsonyabb, mivel az oxidációs folyamatokért elsősorban a naszcens oxigén, illetve az anód közvetlen közelében képződő perszulfát-ionok felelősek. Kloridos közegben a szintén képződnek erősen oxidatív anódtermékek, sőt a 70. ábra szerint a csapadékképződés is intenzívebb, de alacsonyabb pH-értékek és mérsékeltebb áramsűrűség alkalmazásával a folyamat kinetikailag kontrollálható. A fémvesztés további minimalizálása, valamint az anódon fejlődő klórgáz hatékony kinyerése érdekében a katód- és az anódtartományt érdemes lehet elválasztani diafragmás cella alkalmazásával. A diafragma fizikai elválasztást biztosít, megakadályozva a reaktív klórszármazékok (hipoklorit, oldott klór) átjutását a katódtérbe. Ezáltal elkerülhető a kobalt(II)-ionok nemkívánatos oxidációja és az ebből eredő csapadékkiválás, miközben biztosított a hidrometallurgiai feldolgozás korábbi szakaszaiban (pl. oxidatív precipitáció) felhasználható klórgáz tiszta formában történő gyűjtése.

Noha a kloridos közeg technológiai előnyei és a fő paraméterek hatásai már láthatóak, az anioncsere-elektrolízis körfolyamatban a nikkelt szennyező esetleges előfordulásával is kell számolni, így elengedhetetlen volt az oldott nikkelt koncentráció hatásának részletes vizsgálata. A nikkelt és a kobalt elektrokémiai szempontból hasonlóan viselkedik, amit a standard elektródpotenciáljaik közötti csekély különbség is jelez [134]. A nikkelt standard elektródpotenciálja $-0,257$ V, míg a kobalt esetében ez az érték $-0,277$ V. Továbbá, 1 M kloridion-aktivitás esetén mindkét fém standard elektródpotenciálja csupán 1 mV-tal lesz negatívabb. Noha a két elem szoros kémiai rokonságot mutat, pusztán termodinamikai alapon a nikkelt redukciója kissé előnyösebb a kevésbé negatív standard elektródpotenciál miatt. Azonban az elektrolitban a kobalt koncentrációja nagyságrendekkel nagyobb lehet, ami a Nernst-összefüggés szerint a kobalt javára fordítja a termodinamikai előnyt. Az elektródpotenciál és az ionaktivitás közötti összefüggést az 71.(a) ábra szemlélteti a két fémre. Az elektrolitban jelen lévő nikkelt- és kobaltkoncentrációk aránya alapvetően meghatározza a leváló kobalt fém szennyezettségét. Ezt a korrelációt, azaz a Ni-koncentráció hatását a Co-katódtisztaságára különböző elektrolitösszetételek mellett, az 71.b ábra mutatja.



71. ábra A Co és Ni potenciáljának a függése a fém ionok aktivitásától (*a*) és a Co katód tisztasága különböző oldott Ni koncentrációk mellett (*b*).

Nem csak a relatív elektródpotenciálok az aktív ionok koncentrációja módosíthatja a közel azonos standard potenciálú fémek leválási sorrendjét. Ezt nevezik anomális együttes leválásnak [131]. Ennek több oka is lehet:

Katódközeli pH-emelkedés és hidroxid-szuppresszió: A katódon zajló hidrogénfejlődés következtében a határfüületi pH megemelkedik, ami fém-monohidroxid ionok (MeOH^+) képződéséhez vezet [135]. Noha a Fe-Ni „anomáliás” leválását számos tanulmányban vizsgálták már [136] [137], a Co-Ni rendszer korántsem ismert enyire. A CoOH^+ komplex stabilitása és adszorpciós készsége jelentősen felülmúlja a NiOH^+ -ét. Ez az adszorbeált komplex réteg egyfajta szelektív szűrőként működik, a kobalt-ionok számára átjárható marad, azonban a nikkell-ionok katódra történő beépülését fizikai és elektrosztatikus gátláson keresztül akadályozza [138].

Csereáramsűrűség és kinetikai előny: A kobalt elektrokémiai szempontból kis mértékben reaktívabb fém. Csereáramsűrűsége – különösen a kloridionok katalitikus hatása mellett – lényegesen nagyobb, mint a nikkelé. Ez alacsonyabb aktiválási energiagátat eredményez, így a kobalt-ionok redukciója azonos túlfeszültség mellett nagyobb sebességgel megy végbe, mint a nikkelé.

Nukleációs energia és passzivációs hajlam: A kobalt nukleációs dinamikája kedvezőbb, könnyebben hoz létre új kristálycsírákat az elektródfelületen [139]. Ezzel szemben a nikkelle fokozott passzivációs hajlam jellemző; a felületén kialakuló vékony oxid- illetve hidroxidréteg megnöveli az átlépési ellenállást. Ez a gátló hatás tovább rontja a nikkell leválási esélyeit a kobalttal szembeni versenyben, biztosítva a katódfém nagyfokú tisztaságát.

A kloridion-koncentráció növelésének hatását a kobalt-nikkell anomális együtt-leválására az alábbi táblázat foglalja össze. Az eredményekből látható, hogy a kloridtartalom emelkedésével a nikkell beépülése fokozódik, azaz az anomális jelleg (a kobalt dominanciája) gyengül.

18. táblázat A NaCl adalék hatása a Co-Ni együtt-leválására. ($50 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$, $5 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}$, pH 2.3)

| Fém | 0,1 M NaCl | 1 M NaCl | 3 M NaCl | 5,5 M NaCl |
|-------|------------|----------|----------|------------|
| Co, % | 99,25 | 99,11 | 98,88 | 97,89 |
| Ni, % | 0,75 | 0,89 | 1,12 | 2,11 |

A kloridionok hídképző ligandumként működnek az elektród és a fémionok között, megkönnyítve a töltésátvitelt. Ez a segítség a nikkell esetében viszonylag jelentősebb lehet, mint a kobaltnál, ugyanis a kloridionok specifikusan adszorbeálódnak a katódfelületen, versengve az aktív helyekért a szelektivitást biztosító CoOH^+ komplexekkel. Ahogy a klorid kiszorítja a hidroxo-komplexeket, a nikkell-ionok könnyebben hozzáférnek a felülethez. Ráadásul a telítés közeli konyhasóoldatban a vízaktivitás lecsökken, ami meggyengíti a fémionok hidratációs burkát. Mivel a nikkell

leválásának egyik fő gátja a nagy hidratációs energia, a burok gyengülése drasztikusan megnöveli a Ni(II) redukciós sebességét.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kloridos közeg alkalmazása technológiai és energetikai szempontból egyaránt indokolt a kobalt-elektrolízis során, mivel a szulfátos rendszerekhez képest lényegesen magasabb áramhatásfokot és több mint 1 kWh/kg fajlagos energiamegtakarítást tesz lehetővé. Noha a kloridionok jelenléte fokozza a nikkelt beépülését és az oxidatív precipitáció kockázatát, e mellékhatások a technológiai paraméterek (pH, áramsűrűség) finom hangolásával, valamint diafragmás cella alkalmazásával hatékonyan kontrollálhatók. Így a kloridos elektrolízis stabil és nagy termelékenységű záró lépése lehet az anioncserére alapozott, komplex fémkinyerési folyamatnak, biztosítva a végtermék megfelelő tisztaságát és elfogadható morfológiáját. Ezt támasztja alá a 19. táblázat is, ahol az ioncserélő gyantáról 0,01 M HCl-al fosztott kloridos oldatból kapott Co katód elemanalitikai eredménye látható.

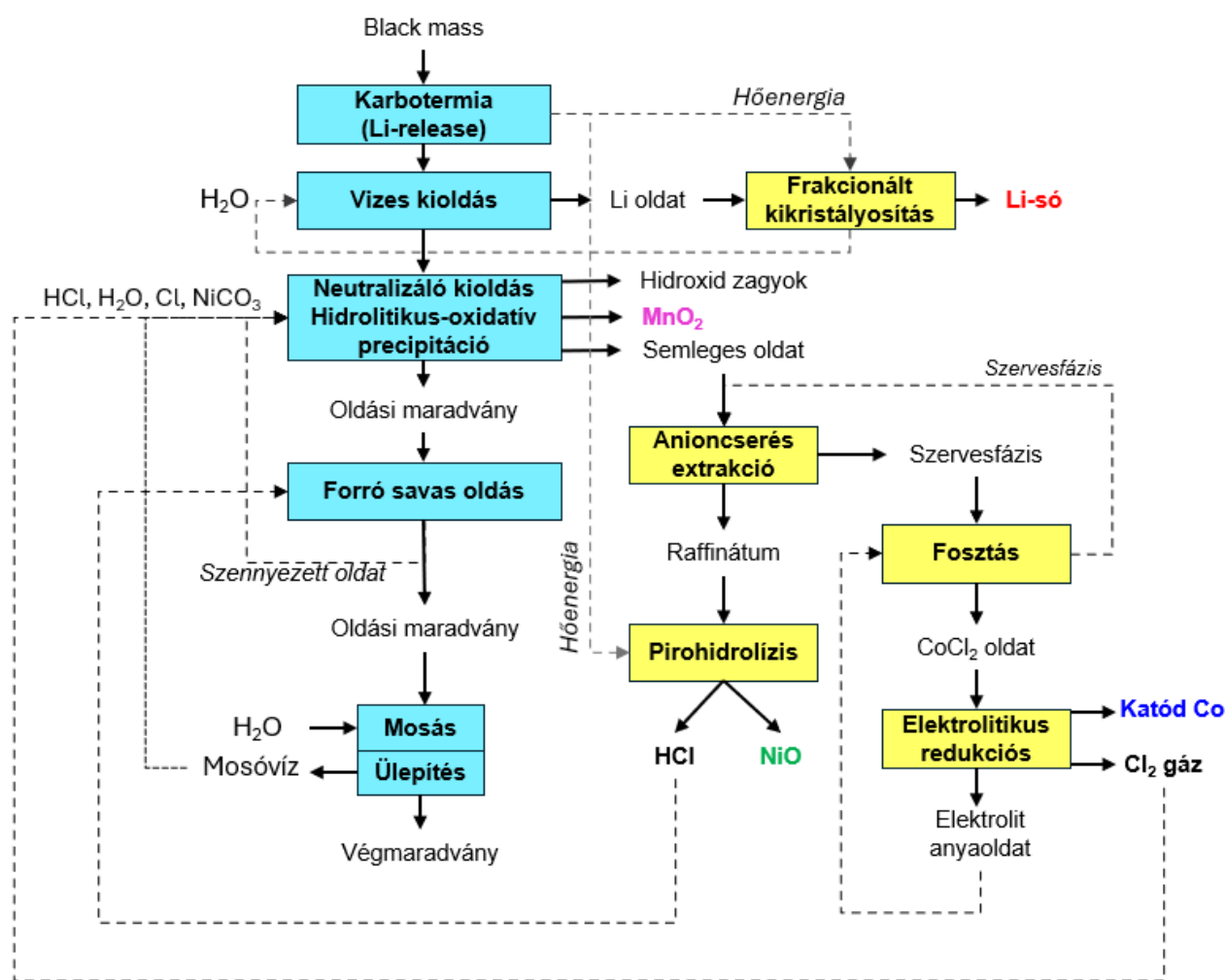
19. táblázat Anioncserélő gyanta fosztásából származó kloridos oldatból leválasztott Co elemi összetétele

| Element | Kloridos fürdő, pH 2,2 - 450 A/m ² |
|---------|---|
| Co | >99,99 |
| Ni | 0,008 |
| Mn | 0,0014 |
| Fe | <0,0001 |
| Cu | <0,0001 |
| Al | <0,0001 |
| Zn | <0,0001 |
| Li | <0,0001 |

Az előállított nagy tisztaságú fémes termék könnyen transzportálható, vagy tárolható, így mind közvetlen, mind közvetett módon széleskörű ipari felhasználást tesz lehetővé. A minimális maradék nikkeltartalom – mint kritikus minőségi paraméter – mellett is különösen alkalmas speciális félvezetők és mikroelektronikai bevonatok alapanyagaként, valamint szuperötvözetek, orvosi implantátumok és precíziós mágnesek előállításához. Következésképpen a technológia végterméke nemcsak akkumulátorgyártási célra használható fel, hanem a modern csúcstechnológiai és elektronikai iparágak kulcsfontosságú, stratégiai alapanyagául szolgálhat.

13. Összefoglalás

A hordozható elektronikai eszközökből származó hulladékok elemanalitikai vizsgálata egyértelműen igazolja az akkumulátortechnológia eltolódását a nikkelen dús katódkémia irányába, amelynek hatékony feldolgozása alapvető ipari kihívás. A kutatás során alkalmazott XRD, EDXRF és ICP analitikai módszerek, kiegészítve a szelektív elektródás mérésekkel, beazonosították a black mass mintákban jelen lévő magas oxidációs állapotú komplex oxidokat és a releváns elemek koncentrációit. Ennek az anyagnak a szelektív és tiszta termékeket biztosító feldolgozására összetett hidrometallurgiai módszert fejlesztettem ki az egyes folyamatok elméleti hátterének és optimalizált megvalósításának a tudományos igényű vizsgálatával. A kialakított eljárás folyamatábráját mutatja a 72. ábra.



72. ábra Az értékezés keretein belül kifejlesztett eljárás folyamatábrája.

A fémkinyerési hatások növelése és a szilárd maradék mennyiségének radikális csökkentése érdekében alkalmazott karbitermikus redukció – a termodinamikai modellszámításokkal összhangban – lehetővé tette ezen komplex vegyületek divalens oxidokká vagy fémes fázisokká

történő átalakítását, miközben az alapanyag közel 50%-os tömegcsökkenésen esett át. Ez a nagyhőmérsékletű lépés kulcsfontosságú a lítium-felszabadítás (Li-release) szempontjából, hiszen a keletkező Li_2O vizes extrakcióval kimagasló, 98% feletti hatásfokkal oldatba vihető a többi fém kioldása előtt, majd frakcionált kristályosítással 99%-ot meghaladó tisztaságú $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ és Li_2CO_3 végtermékké alakítható. A vizes kioldást követő technológiai szakaszban a divalens oxidokat tartalmazó maradékból már híg sósavas közegben is elérhető a kobalt, nikkell és mangán közel teljes (>98%) kinyerése, ami megteremti a lehetőséget a savfogyasztás szempontjából optimális neutrális kioldás alkalmazására. Ebben a fázisban 80°C -on a pH 3-as értékre történő beállításával – magát a black mass alapanyagot használva semlegesítőszerként – az Al és a Fe több mint 99%-a, valamint a Cu jelentős része hidrolitikus úton eltávolítható. A maradék réz szennyező eltávolítására a nikkelporral végzett cementálás bizonyult célravezetőnek, amellyel ppm-szintű rézmentesítés érhető el. Noha a kutatás kiterjedt a hipokloritos oxidatív precipitáció vizsgálatára is, az eredmények azt mutatták, hogy a szűrési nehézségek és a terméktisztaság miatt ez a módszer leginkább a mangán MnO_2 formájában történő szelektív leválasztására alkalmas. Az optimális tisztítási sorrendben a vas és alumínium NiCO_3 -al segített lecsapása után a Co-elektrolízis során keletkező klórgáz reagensként való visszavezetésével a mangán oxidatív úton, minimális kobaltvesztés mellett távolítható el az oldatból ~ 900 mV ORP potenciál mellett. A Co és a Ni elválasztására kidolgozott anioncserés technológia kiemelkedő előnye, hogy nem igényel idegen kationokat (például nátriumot vagy kalciumot), így lehetővé teszi a technológiai oldatok teljes körforgalomban tartását. A munka során meghatározásra kerültek a szakirodalomból eddig hiányzó nikkell, mangán és alumínium megoszlási hányadosai, különös tekintettel a 80°C -os üzemi hőmérsékletre. Beigazolódott, hogy a hőmérséklet emelésével a sósav-koncentráció jelentősen csökkenthető a hatékony fémkötődés fenntartása mellett. A gyantakapacitások gyakorlati meghatározása rávilágított, hogy a valós kapacitások a $0,8\text{--}1,1$ mol fém / dm^3 gyanta tartományban mozognak, ami az adszorbeált komplex ionok $-1,1$ és $-1,3$ közötti eredő töltésére utal. Mivel a tisztán kromatográfiás elválasztás a nagy volumenek és a sűrűségkülönbségek miatt ipari méretekben kevésbé gazdaságos, a kutatás az oldószer-extrakcióval analóg, ellenáramú anioncserés extrakcióra irányult, amellyel három extrakciós és két mosási fokozatban sikerült tiszta NiCl_2 és CoCl_2 oldatokat előállítani. A fémkinyerési szakaszban a tiszta kloridos oldatokból bepárlással hexahidrát sók, pirohidrolízissel pedig oxidok kaphatók, valamint sósav isvisszanyerhető. A kobalt esetében az oxid termék nem jártható vissza közvetlenül a nem tökéletes kristály alakja miatt. Azonban még nagyobb hozzáadott értéket képezhet az elektrolitikus redukcióval történő fémes állapotú kinyerése. A szulfátos rendszerekkel végzett párhuzamos kísérletek igazolták a kloridos közeg kinetikai fölényét: a kloridionok katalitikus hatása csökkenti az aktiválási túlfeszültséget, ami lehetővé teszi a $300\text{--}3000$ A/ m^2 tartományba eső különösen nagy áramsűrűségek alkalmazását. Ebben a tartományban a folyamat 90% feletti áramhatásfokkal és kedvező, $1,5\text{--}3$ kWh/kg Co fajlagos energiateljesítményvel jellemezhető. Noha az anioncserés elválasztás igen tiszta Co és Ni oldatokat képes előállítani, jelentőséggel bír az anomáliás Co-Ni együttes leválás jelensége az elektrolitikus kobalt kinyerésnél. Azonban, még a kobaltéval azonos Ni szennyező koncentráció jelenléte esetén is 95% feletti kobalt-tisztaság érhető el. Az elektrolízis

kimerült oldatának visszavezetése az anioncserés szakaszba biztosítja a folyamatos és fenntartható kobaltkoncentrációt. A kifejlesztett komplex hidro-elektrometallurgiai eljárás minimalizálja a környezeti terhelést és a szilárd hulladék képződését, miközben a technológia belső reagens-újrahasznosítása révén egy olyan önfenntartó rendszert alkot, amely nagy tisztaságú alapanyagokat szolgáltat mind az akkumulátorgyártás, mind az ipar egyéb szegmensei számára.

14. Tézispontok

Az alábbi pontok a Li-ion akkumulátor hulladékanyagok mechanikai előkészítésével kapott black mass (ami alapvetően a katód és az anód aktív alkotóit tartalmazza) hidrometallurgiai feldolgozását célzó új módszer elméleti és kísérleti alapon történt fejlesztése során elért új felismeréseket emeli ki. Reprezentatív hulladékminták komplex analitikai vizsgálatával (XRD, EDXRF, AAS és ICP-OES) igazoltam, hogy a hordozható elektronikai eszközök lítium-ion akkumulátor-hulladékáramában – a hagyományos lítium-kobalt-oxid (LCO) és mangándús NMC fajták mellett – már napjainkban is a nikkelen dús (Ni-rich NMC) katód a meghatározó típus az európai régióban, ami alapvető technológiai peremfeltétel volt az itt vizsgált és kialakított fémkinyerő eljárások tervezésekor.

1. Tézis:

1. tézispont: Azanódgrafitból származó jelentős karbontartalom hasznosítható a Li-ion akkumulátor nyersanyagból mechanikai műveletekkel előállított black mass nagyhőmérsékletű előkezelésére, karbotermikus redukció során a komplex fém-oxidok divalens oxidokká és fémes fázisokká alakíthatók, miközben az anyagmennyiség 40~50%-kal csökkenthető. Kimutattam, hogy a folyamat során keletkező szabad Li_2O vizes kioldással >98%-os hatásfokkal és szelektíven kinyerhető, lehetővé téve nagy tisztaságú (>99%) lítium-sók előállítását a hidrometallurgiai főág előtt. Ezzel megvalósítható a „Li-first” elv, ami gazdasági és környezetvédelmi szempontból a leghatékonyabb Li-ion akkumulátor hulladék feldolgozási módszert biztosítja.

2. tézis: Kidolgoztam egy kombinált neutrális- és forró savas kioldási eljárást, amelyben a „neutrális oldás” elvén a black mass és NiCO_3 adagolását alkalmazva 80°C-on, pH 3 értéknél a vas és az alumínium >99%-a, valamint a réz >90%-a hidrolitikus precipitációval eltávolítható, miközben az értékes átmenetifém komponensek a szilárd maradványban dúsulva visszamaradnak.

3. tézis: Meghatároztam a szakirodalomban korábban nem szerepelő Ni, Mn és Al anioncserés megoszlási függvényeit sósavas közegben, illetve 80°C-ra meghatároztam a Cu, Fe, Al, Co, Ni és Mn megoszlási függvényeket, valamint kimutattam, hogy a hőmérséklet 80°C-ra emelése közel felére csökkenti a hatékony kötődéshez szükséges sósav-koncentrációt.

4. tézis: Meghatároztam a valós, 1,0–1,1 mol fém /dm³ gyanta tartományba eső gyakorlati kapacitásértékeket a Cu(I), Cu(II), Co(II) és Fe(II) különböző koordinációs fokkal kloridos komplexeket képező ionokra az adott kloridion háttérre vonatkozóan. Kimutattam, hogy a vas(III)

esetében a magasabb koordinációjú kloro-komplex ionjai miatt alacsonyabb ($\sim 0,8 \text{ mol/dm}^3$) kapacitás használható a megkötésre, és ennél a fémnél erős ($\sim 0.7 \text{ mol / dm}^3$) kapacitáscsökkenés tapasztalható a nagy ($> 7 \text{ M}$ sósavkoncentrációk mellett).

5. tézis: Sósavas közegben végzett anioncserés kromatográfiás vizsgálataimmal igazoltam, hogy a réz, a kobalt és a vas – stabil, negatív töltésű kloro-komplexeik révén – szelektíven megköthetők erős bázisú (I-típusú) anioncserélő gyantán és elválaszthatók a nikkel-mangán maradékoldat mátrixtól. Megállapítottam ugyanakkor, hogy a nikkel és a mangán egymástól való elválasztása ezen a módszeren keresztül nem valósítható meg, mivel egyik fémion sem képez a stabil adszorpcióhoz szükséges mértékben stabil anionos komplexet a vizsgált kloridion-koncentráció tartományban.

5.a tézis: Kimutattam, hogy a redox-potenciál és a kloridion-koncentráció összehangolt szabályozásával – az influens oldat előzetes és megfelelő mértékű redukciójával) a Cu-Co-Fe komponensek egymástól is jól elkülöníthetők, azonban a Ni és a Mn minden esetben közös effluensben (vagy raffinátumban) távozik.

5.b tézis: Továbbá, ennek megfelelően, a mangán eltávolítását az elméleti és kísérleti eredmények alapján kidolgozott módon, oxidatív precipitációval célszerű elvégezni még az anioncserés szakasz előtt, így biztosítva a nikkel és a kobalt végső, nagyhatékonyságú szétválasztását.

6. tézis: Kísérletileg meghatároztam a kobalt anioncserés megoszlási függvényét nagy kloridion-koncentrációkat biztosító tömény nikkel-klorid oldatokban, és bebizonyítottam, hogy 80°C -on a nikkel-klorid mátrix – külső sósav-felesleg vagy idegen kloridsók adagolása nélkül is – alkalmas a kobalt szelektív anioncserés megkötésére.

6.a tézis: Kimutattam, hogy a hőmérséklet emelése kedvezően befolyásolja a kobalt kloro-komplexeinek képződését és adszorpcióját, így 80°C -on $6\text{-}7 \text{ M}$ kloridion-koncentráció mellett (melyet az oldott NiCl_2 biztosít) a kobalt $>90\%$ -os hatásfokkal megköthető az anioncserélő gyantán.

6.b tézis: Igazoltam továbbá, hogy ebben a közegben a nikkel, a mangán és az alumínium megoszlási hányadosai alacsonyak maradnak, ami alapot szolgáltat a nikkel-dús oldatokból történő szelektív kobalt-elválasztáshoz. Ez a felismerés lehetővé teszi a vegyszerfelhasználás jelentős csökkentését és az idegen kationoktól (Na, Ca) mentes, zárt technológiai körfolyamat kialakítását.

7.tézi: Elektrometallurgiai vizsgálatokkal igazoltam, hogy a klorid-alapú katódos kobalt leválasztás kinetikai és energetikai szempontból jelentős előnyöket mutat a hagyományos szulfátos rendszerekkel szemben. Bebizonyítottam, hogy a kloridionok katalitikus („hídkepző”) hatása előnyösebb kinetikai feltételeket teremt a kobalt leválásának a hidrogénfejlődéssel szemben és

aktiválási túlfeszültség csökken, ami lehetővé teszi a 300–3000 A/m² tartományba eső nagy áramsűrűségek alkalmazását >95%-os áramhatásfok mellett.

7.a tézis: A kedvezőbb kinetikai feltélek mellett az elektrolit szignifikánsan nagyobb vezetőképessége révén is a kloridos rendszerben a fajlagos energiaigény mindössze 1,5–3 kWh/kg Co, ami több mint 1 kWh/kg megtakarítást jelent a szulfátos technológiához képest.

7.b. tézis: Megállapítottam, hogy a kloridos közeg alkalmazása csökkenti minimalizálja a hidrogén-adszorpció okozta ridegedést és az abból eredő katódfém delaminációt, biztosítva a leválasztott fém megfelelő mechanikai integritását és morfológiáját.

8.tézis: Bebizonyítottam, Igazoltam, hogy a tapasztalt szelektivitás lehetővé teszi a >99%-os kobalt tisztaság elérését még jelentős (50 g/dm³ Co mellett 5 g/dm³ Ni) szennyező nikkelt tartalmazó elektrolitok esetén is. Kimutattam azonban azt is, hogy a kloridion-koncentráció növelése mérsékli a kobalt leválás preferenciáját. Ennek oka a vízakktivitás csökkenése miatti dehidratáció, valamint a klorid-híd mechanizmus fellépése, amely viszonylag jobban segíti a nikkelt-ionok töltésátviteli folyamatát.

9. tézis: Igazoltam, hogy az elektrolízis melléktermékeként keletkező Cl₂ gáz visszavezetésével a mangán szelektíven, MnO₂ formájában választható le ~900 mV (vs. S.H.E.) ORP-kontroll mellett, minimális (1-2%) kobaltvesztéssel. Ez a megoldás alacsony reagensigényű, és megakadályozza idegen kationok bejutását a rendszerbe, elősegítve a zárt körfolyamat kialakítását.

15. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni hálámat mindazoknak, akik szakmai támogatásukkal, tanácsaikkal és bizalmukkal hozzájárultak disszertációm elkészüléséhez és doktori tanulmányaim sikeres befejezéséhez.

Elsőként és kiemelten szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Prof. Dr. Kékesi Tamás** egyetemi tanárnak a több mint egy évtizedes töretlen bizalmát és szakmai iránymutatását. Köszönöm, hogy már a BSc és MSc tanulmányaim alatt, majd a PhD-képzés során is mindvégig számíthattam rá, és hálás vagyok azért a szakmai szabadságért, amelyet a laboratóriumi kutatómunka során biztosított számomra.

Hálás köszönetemet fejezem ki **Prof. Dr. Török Tamásnak** az évek során végzett alapos bírálói munkájáért és értékes szakmai észrevételeiért, amelyekkel jelentősen hozzájárult kutatásom színvonalának emeléséhez.

Köszönetet mondok továbbá **Stumpf Évának** az évek során nyújtott sokrétű szakmai segítségéért, türelméért és nagyfokú hozzáértéséért, amely számos kritikus kérdésben segítette a munkámat.

Külön köszönettel tartozom a **Metal Waste Solution Kft.**-nél munkatársaimnak a kutatáshoz biztosított ipari háttérért:

- Köszönöm **Török András** operatív igazgatónak és tulajdonosnak az akkumulátor-nyersanyagok biztosítását, valamint a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.-vel folytatott közös kutatási eredmények felhasználásának lehetőségét. Hálával tartozom továbbá azért, hogy a cég laboratóriumi infrastruktúráját és eszközeit saját kutatási céljaimra is rendelkezésemre bocsátotta.
- Köszönöm **Györkös Péter** ügyvezető igazgatónak a belgiumi út megszervezését, melynek keretében az Umicore vállalatnál tett látogatás során közvetlen betekintést nyerhettem a nemzetközi akkumulátor-feldolgozási technológiákba.
- Köszönöm **Fehér Gergő** laborvezetőnek a precíz elemanalitikai mérések elvégzésében nyújtott áldozatos segítségét.
- Hálámat fejezem ki **Kóris József** ügyvezetői tanácsadónak és tulajdonosnak, amiért lehetőséget biztosított számomra a Magyar Akkumulátor Szövetség ülésein való részvételre, segítve ezzel a szakmai kapcsolatrendszerem építését és az iparági trendek megismerését.

Végezetül szeretném megköszönni a **Miskolci Egyetem Fémteni Intézetének** az infrastrukturális támogatást, különösen az XRD és SEM felvételek elkészítését és a kapcsolódó mérések lebonyolítását, amelyek alapvető fontosságúak voltak eredményeim alátámasztásához.

Releváns publikációk:

Illés István, Kékesi Tamás: Extraction of pure Co, Ni, Mn, and Fe compounds from spent Li-ion batteries by reductive leaching and combined oxidative precipitation in chloride media, *Minerals Engineering*, DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108169

Illés István, Kékesi Tamás: The production of high-purity gallium from waste LEDs by combining sulphuric acid digestion, cation-exchange and electrowinning, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.jece.2023.110391

Illés István, Kékesi Tamás: A comprehensive aqueous processing of waste LED light bulbs to recover valuable metals and compounds, *Sustainable Materials and Technologies*, DOI: 10.1016/j.susmat.2023.e00572

Illés István, Kékesi Tamás: The relative efficiency of electrowinning indium from chloride electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, DOI: 10.1007/s10800-022-01779-7

Illés István, Kékesi Tamás: The application of selective leaching and complex anion exchange in a novel aqueous process to produce pure indium from waste liquid crystal display panel, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.jece.2022.108420

Illés István, Nagy Sándor, Kékesi Tamás: The recycling of pure metallic indium from waste LCD screens by a combined hydro-electrometallurgical method, *Hydrometallurgy*, DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105945

Illés István, Nagy Sándor, Kékesi Tamás: Efficient deposition of indium by cementation from chloride solutions, *Hydrometallurgy*, DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105806

Hanna Zakiyya, Illés István, Kékesi Tamás: Interpreting the main effects on the efficiency and morphology for establishing a procedure of electrodepositing Zn from purified chloride SPL solutions, *Discover Applied Sciences*, DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-024-06142-3>

Hawkar Muhhamed, Dániel Horváth, Lassú Gábor, Illés István, Török Tamás: Characterization of Fe–Al intermetallic phases formed during hot-dip Al coating on carbon steel C45, *MRS Communications*,

DOI: [10.1017/s43579-021-00142-9](https://doi.org/10.1017/s43579-021-00142-9)

Fehér, Gergő ; Illés, István Balázs: Hulladékká vált autóipari csatlakozók nemes- és színesfém tartalmának hasznosítása mechanikai előkészítést követő pirometallurgiai módszerrel, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK* (2023-) 158 : 2 pp. 44-52. , 9 p. (2025)

H, Zakiyya ; I, Illés ; Tamás, Kékesi: Determination of optimum chromatographic parameters for the anion-exchange separation process to prepare a Zn electrolyte from the spent pickling liquor, *DOKTORANDUSZ ALMANACH 2023* : 1 pp. 41-48. , 8 p. (2023)

Illés, István Balázs ; Kékesi, Tamás: Értékes fémek kinyerése a Li-ion akkumulátorok hulladékából, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK* (2023-) 156 : 1 pp. 32-45. , 14 p. (2023)

Illés, István Balázs ; Kékesi, Tamás: The Fundamental Aspects of Ferro-Alloy Production from Spent Lithium-Ion Batteries by Reduction Using Calcium-Aluminate Slags, *HUNGARIAN MATERIALS AND CHEMICAL SCIENCES AND ENGINEERING* 47 : 1 pp. 79-87. , 9 p. (2023)

Illés, István Balázs ; Kékesi, Tamás: Enhancing the Metal Yield of the Rotary Converter Melting of Aluminium Drosses with Simple Sodiumchloride: Thermodynamic and Kinetic Considerations, *HUNGARIAN MATERIALS AND CHEMICAL SCIENCES AND ENGINEERING* 47 : 1 pp. 72-78. , 7 p. (2023)

Illés, István ; Kékesi, Tamás:Tiszta vas kinyerését szolgáló hidrometallurgiai módszer a lítium vas-foszfát akkumulátorok hulladékának feldolgozására, DOKTORANDUSZ ALMANACH 1 pp. 60-66. , 7 p. (2022)

Illés, István B. ; Kékesi, Tamás:The Leaching Behaviour of Indium and Impurities from the LCD Glass of Smartphones and Tablets, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 46 : 1 pp. 35-42. , 8 p. (2021)

Illés, István B. ; Nagy, Sándor ; Kékesi, Tamás:The possibility of Rare Metal Recovery from white LED Bulbs,MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 46 : 1 pp. 43-53. , 11 p. (2021)

Illés, István B. ; Kékesi, Tamás:THE POSSIBILITY OF RECOVERING INDIUM METAL FROM ACIDIC SOLUTIONS BY CEMENTATION, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK: A MISKOLCI EGYETEM KÖZLEMÉNYE 11 : 5 pp. 460-468. , 9 p. (2021)

Illés, István Balázs ; Nagy, Sándor ; Szabó, Lajos Ádám ; Kékesi, Tamás:Ritkaföldfém és színesfém kinyerés lehetősége fehér LED-fényforrás hulladékából,BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 154 : 1 pp. 19-24. , 6 p. (2021)

Illés, István Balázs(metilles) ; Kékesi, Tamás:Alumínium és alumíniumtartalmú hulladékok forgó dobkemencés olvasztásának optimalizálási lehetőségei,BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 154 : 2 pp. 23-35. , 13 p. (2021)

Muhammed, Hawkar J. ; Koncz-Horváth, Dániel ; Illés, István Balázs ; Török, Tamás: Surface protective layers of iron aluminides on medium carbon steel by the hot dip aluminizing (HDA) process, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK: A MISKOLCI EGYETEM KÖZLEMÉNYE 11 : 5 pp. 68-77. , 10 p. (2021)

Illés, István Balázs ; Kékesi, Tamás:A sóadagolás szerepe és fejlesztési lehetősége az alumíniumolvasztási salakok termomechanikai feldolgozásánál,BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 153 : 1 pp. 22-28. , 7 p. (2020)

Illés, István Balázs ; Nagy, Sándor ; Kékesi, Tamás: LCD-hulladékokból történő indium fémkinyerés hidrometallurgiai úton,BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 153 : 5-6 pp. 22-31. , 10 p. (2020)

Kékesi, Tamás ; Illés, István Balázs: A magnézium és a titán előállítás, Miskolc-Egyetemváros, Magyarország : Miskolci Egyetem (2019) , 70 p., ISBN: 9789633582015 MIDRA

Hivatkozások

- [1] IEA, „Global EV outlook 2023: Catching up with climate ambitions,” International Energy Agency, Paris, 2023.
- [2] L. Mauler, F. Duffner, W. Zeier és et al., „Understanding battery cost variations: a review of what affects the costs of lithium-ion batteries,” *Energy & Environmental Science*, %1. kötet14, %1. szám8, p. 4111–4139, 2021.
- [3] B. Heid, M. Linder, A. Ortone és et al. , „Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular,” *McKinsey & Company, Automotive & Assembly Practice*, 2023.
- [4] International Energy Agency, „Global Supply Chains of EV Batteries,” IEA Publications, Online, 2022.
- [5] G. K. Malgorzata, *Lithium - ion Battery Materials and Engineering : Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*, London: Springer - Verlag London, 2014.
- [6] J. Jiang és C. Zhang, *Fundamentals and Application of Lithium-ion Battery Management in Electric Drive Vehilces*, Wiley, 2015.
- [7] J. Warner, *Handbook of lithium - ion battery pack design: chemistry , components , types and terminology*, USA: Elsevier, 2015.
- [8] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch and F. Part, “Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies,” *Waste Management*, vol. 138, no. 1, p. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038>, 2022.
- [9] L. R. Rudnick és S. Gao, „Composition of the Continental Crust,” *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, %1. kötet4, %1. szám1, pp. 1-51, 2014.
- [10] F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson and W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [11] D. T. Blagoeva, P. Dias, A. Marmier és et al., „Assessment of potential bottlenecks along the low-carbon energy technologies value chain,” *Sustainable Materials and Technologies*, %1. kötet31, p. DOI: 10.1016/j.susmat.2021.e00373, 2022.

- [12] Q. Dehaine, L. T. Tijsseling, H. J. Glass, T. Törmanen and A. R. Butcher, "Geometallurgy of cobalt ores: A review," *Minerals Engineering*, vol. 160, no. 1, p. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106656, 2021.
- [13] „London Metal Exchange - Cobalt,” [Online]. Available: <https://www.lme.com/Metals/EV/LME-Cobalt#Trading+day+summary>. [Hozzáférés dátuma: 17 01 2023].
- [14] "London Metal Exchange - Nickel," [Online]. Available: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel>. [Accessed 17 01 2023].
- [15] R. Lauwerys and D. Lison, "Health risks associated with cobalt exposure — an overview," *Science of The Total Environment*, vol. 150, no. 1-3, pp. 1-6, [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90125-2), 1994.
- [16] D. Castelvechi, "Electric cars: The battery challenge," *Nature*, vol. 596, no. 1, pp. 336-339, 2021.
- [17] G. e. a. Xu, ,; Huang, L.; Sun, S.G. Tuning the structure and property of nanostructured cathode materials of lithium ion and lithium sulfur batteries Gui-Liang," *J. Mater. Chem. A*, %1. kötet2, p. 19941–19962, 2014.
- [18] T. Or, S. W. Gourley és et.al., „Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook,” *Carbon Energy*, %1. kötet2, 2019.
- [19] M. K. Gulbinska, *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*, Springer, 2014.
- [20] Tobmachine. [Online]. Available: <https://www.tobmachine.com/>.
- [21] N. e. a. Nitta, „Li-ion battery materials: Present and future,” *Mater. Today*, %1. kötet18, p. 252–264, 2015.
- [22] H. Li, "Practical evaluation of Li-ion batteries," *Joule*, vol. 3, pp. 908-919, 2019.
- [23] G. L, R. K és S. J, „Key issues for Li-ion battery recycling,” *MRS Energy Sustain.*, %1. kötet5, 2018.
- [24] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum and J. Y. Cheng, "Silicon based anodes for lithium ion batteries: From fundamentals to practical applications," *Progress in Materials Science*, vol. 89, no. 1, pp. 319-358, 2017.

- [25] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He és et. al. , „Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries,” *Chemical Society Reviews*, %1. kötet48, %1. szám1, pp. 285-309, 2019.
- [26] S. Chae, H. S. Choi, N. Kim, J. Sung és et al, „Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries,” *Angewandte Chemie International Edition*, %1. kötet59, %1. szám1, pp. 110-135, 2020.
- [27] S. e. a. Zhang, „LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery,” *J. power Sources*, %1. kötet107, pp. 18-23, 2002.
- [28] L. Brückner, J. Frank és T. Elwert, „Industrial Recycling of Lithium-ion Batteries - A Critical Review of Metallurgical Process Routes,” *Journal of Metals*, %1. kötet10, %1. szám1107, 2020.
- [29] Q. Guorui, J. Yang, H. Wang, Y. Ran, B. Li és Y. Wei, „Applicability of the reduction smelting recycling process to different types of spent lithium-ion batteries cathode materials,” *Waste Management*, %1. kötet166, %1. szám1, pp. 222-232, 2023.
- [30] „Nickelhütte Aue GmbH Website 2021,” [Online]. Available: <https://www.nickelhuette-aue.de/index.asp>. [Hozzáférés dátuma: 29 01 2021].
- [31] L. Reinhart, D. Vrucak, R. Woeste, H. Lucas, E. Rombach, B. Friedrich és P. Letmathe, „Pyrometallurgical recycling of different lithium-ion battery cell systems: Economic and technical analysis,” *Journal of Cleaner Production*, %1. kötet416, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137834>, 2023.
- [32] R. Sommerville, J. S. Stewart, V. Goodship és et al., „A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries,” *Sustainable Materials and Technologies*, %1. kötet25, p. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00197>, 2020.
- [33] X. Zeng, J. Li és N. Singh, „Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review,” *Critical Rev. in Environ. Sci. and Techn.*, %1. kötet44, p. 1129–1165, 2014.
- [34] F. M.B.G.J., P. L.M.Z. és et.al., „Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion battery residues,” *Journal of Power Sources*, %1. kötet187, pp. 238-246, 2009.
- [35] S. B, J. J, L. J, L. G és S. J, „Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, %1. kötet67, pp. 536-544, 2007.

- [36] Z. S. G, H. W. Z és et.al, „Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation.,” *Trans. Nonferrous Met.Soc. Chine*, %1. kötet22, pp. 2274-2281, 2012.
- [37] M. K. Jha, A. Kumari és e. , „Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phones,” *Waste Management*, %1. kötet33, pp. 1890-1897, 2013.
- [38] B. D. A, M. C. M és et.al., „Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction,” *Waste Management*, %1. kötet51, pp. 245-251, 2016.
- [39] K. J, S. G és et.al., „Recovery of cobalt sulphate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction using Cyanex 272,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet100, pp. 168-171, 2010.
- [40] H. Wang, M. Vest és B. Friedrich, „Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehicles,” in *Proceedings of EMC* , RWTH Aachen University, 2011.
- [41] W.-S. Chen és H.-J. H. , „Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods,” *Journal of Metals*, %1. kötet321, pp. 0-16, 2018.
- [42] P. Meshram, Abhilash, B. D. Pandey és et.al., „Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries,” *Journal of Metals*, %1. kötet68, 2016.
- [43] X. Chen, C. Guo és et.al., „Organic reductants based leaching: A sustainable process for the,” *Waste Management*, %1. kötet, összesen: %2459-468, p. 75, 2018.
- [44] „statista.com,” [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/675828/average-prices-sugar-worldwide/>.
- [45] „alibaba.com,” [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/glucose-price-per-ton.html>.
- [46] „echemi.com,” [Online]. Available: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock20578-hydrogenperoxide.html.
- [47] „alibaba.com,” [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/sodium-bisulfite-price.html>.
- [48] X. Zheng, W. Gao és et.al., „Spent lithium-ion battery recycling - reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite,” *Waste Management*, 2016.

- [49] D. S. Flett, „Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review,” *Chemistry for sustainable development*, %1. kötet12, %1. szám1, pp. 81-91, 2004.
- [50] Z. Horváth, *Fémkohászat III*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1987.
- [51] T. Kékesi, *A kémiai metallurgia alapjai*, Miskolc: Miskolci Egyetem, 2018.
- [52] Z. Horváth, K. Sziklavári és Á. Mihalik, *Elméleti kohászat*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1986.
- [53] Z. Horváth, *A cink kohászata*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1967.
- [54] H. Wang és B. Friedrich, „Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries,” *Journal of Sustainable Metallurgy*, %1. kötet1, pp. 168-178, 2015.
- [55] K. Davis és G. P. Demopoulos, „Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends,” *RSC Sustainability*, %1. kötet1, pp. 1932-1951, 2023.
- [56] T. Wesselborg, S. Asumalathi, S. Virolainen és T. Sainio, „Continuous multicolumn ion exchange process for spent lithium-ion battery leachate: Recovery and purification of a Li+Ni+Co mixture,” *Separation and Purification Technology*, %1. kötet353, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128351>, 2025.
- [57] M. L. Strauss, L. A. Diaz, J. McNally, J. Klaehn és T. E. Lister, „Separation of cobalt, nickel, and manganese in leach solutions of waste lithium-ion batteries using Dowex M4195 ion exchange resin,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet206, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105757>, 2021.
- [58] V. A. Kislik, *Solvent extraction: Classical and novel approaches*, New York: Elsevier, 2012.
- [59] I. R. Rodrigues, C. Deferm, K. Binnemans és S. Riano, „Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction,” *Separation and Purification Technology*, %1. kötet296, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121326>, 2022.
- [60] Z. Horváth, Sziklavári Károly és Á. Mihalik, *Elméleti Kohászat*, Tankönyvkiadó: Budapest, 1984.

- [61] G. M. Ritcey és A. W. Ashbrook, Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy, Tokyo: Elsevier, 1984.
- [62] A. K. Sengupta, Ion exchange and Solvent Extraction: A series of advances Vol 18, New York: CRC Press, 2007.
- [63] B. Zhou, H. Su, W. Liu, Z. Zhu, L. Wang és T. Qi, „Solvent extraction of metal ions from the leaching solutions of waste lithium-ion battery materials: A review,” *Separation and Purification Technology*, %1. kötet354, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129173>, 2025.
- [64] P. Essay, C. Strauss, C. Foxworth és A. Torres, „Hydrometallurgical Recovery of Materials from Lithium-ion Batteries,” *technical report*, p. DOI:10.13140/RG.2.1.4854.8729.
- [65] T. Kim, C. Yoon és S. Jung, „A Study on the Battery Recycling Process and Risk Estimation,” *Environmental Research and Public Health*, %1. kötet21, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.3390/ijerph21121649>, 2024.
- [66] A. Kwade és J. Diekmann, Recycling of Lithium-Ion Batteries, London: Springer, 2018.
- [67] T. W. J, C. X. P és et.al., „Recovery of Ti and Li from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet147, pp. 210-216, 2014.
- [68] C. X. P, C. Y. B és et.al., „Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries,” *Waste Management*, %1. kötet38, pp. 349-356, 2015.
- [69] S. M. A és K. A., „Hydrometallurgical recovery of metals from spent lithium-ion batteries,” *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, %1. kötet1, pp. 8-12, 2013.
- [70] B. Joshi, E. Prasethyo és S. Bandyopadhyay, „Selective lithium recovery from pyrolyzed black mass through optimized,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, %1. kötet12, %1. szám5, p. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113787>, 2024.
- [71] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng és et al., „Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process,” *Environmental Science & Technology*, %1. kötet51, %1. szám3, pp. 1662-1669, 2017.
- [72] Y. Li, W. Lv, H. Huang és et al., „Recycling of spent lithium-ion batteries in view of green chemistry,” *Green Chemistry*, %1. kötet23, %1. szám1, pp. 6139-6171, 2021.

- [73] J. Becker, S. Will és B. Friedrich, „Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-Ion Manganese Oxide Battery System through Sulfating Roasting and Water-Leaching,” *Metals*, %1. kötet23, %1. szám9, p. <https://doi.org/10.3390/met13091612>, 2023.
- [74] A. H. M. Zadeh, S. Cunningham, D. Gray és et al., „Selective lithium Pre-Leaching from spent NMC black mass via pyrolysis (Carbothermal thermal Treatment) and controlled leaching,” *Waste Management*, %1. kötet212, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2026.115339>, 2026.
- [75] X. Li, T. Lai, A. Sheng és et al., „Effects of Nb-doping on cycle life, self-discharge and crack resistance of Ni-rich LiNi_{0.94}Co_{0.02}Al_{0.04}O₂ cathode for Li-ion batteries,” *Journal of Energy Storage*, %1. kötet72, %1. számA, p. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108262>, 2023.
- [76] E. Wang, X. Ye, B. Zhang és a. et., „Enhancing the Stability of 4.6 V LiCoO₂ Cathode Material via Gradient Doping,” *Nanomaterials*, %1. kötet147, %1. szám2, p. doi: 10.3390/nano14020147, 2024.
- [77] S. Karimzadeh, B. Safaei, W. Huang és T. C. Jen, „Theoretical investigation on niobium doped LiFePO₄ cathode material for high performance lithium-ion batteries,” *Journal of Energy Storage*, %1. kötet67, %1. szám1, p. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107572>, 2023.
- [78] O. Farkas, Nyersvasmetallurgia, Budapest: Tankönyvkiadó, 1989.
- [79] Z. Horváth, Á. Mihalik és K. Sziklavári, Elméleti Kohászattan, Budapest: Tankönyvkiadó, 1986.
- [80] B. Mason és C. B. Moore, Principles of Geochemistry (4th Edition), Toronto: John Wiley & Sons, 1982.
- [81] „NIST SRD 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes,” <https://doi.org/10.18434/M32154>.
- [82] E. F. Stephan and P. D. Miller, “Solubility of lithium hydroxide in water and vapor pressure of solutions above 220°F,” *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 7, no. 4, pp. 5011-505, 1962..
- [83] R. Lumley, Fundamentals of Aluminium Metallurgy, DOI: 10.1016/C2016-0-02117-4: Woodhead Publishing, 2018.

- [84] K. S. Pitzer, „Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations,” *The Journal of Physical Chemistry*, %1. kötet77, %1. szám2, pp. 268-277, 1973.
- [85] C. E. Harvie, N. Maller és J. H. Weare, „The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, %1. kötet48, %1. szám4, pp. 723-751, 1984.
- [86] Z. Horváth, A cink kohászata, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1961.
- [87] T. Kekesi, M. Uchikoshi, K. Mimura and M. Isshiki, "Anion-exchange separation in hydrochloric acid solutions for the ultrahigh purification of cobalt," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, no. 4, pp. 573-582, 2001.
- [88] T. Kékesi, T. Török and M. Isshiki, "Anion exchange of chromium, molybdenum and tungsten species of various oxidation states, providing the basis for separation and purification in HCl solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 77, no. 1, pp. 81-88, 2005.
- [89] T. Kékesi, M. Uchikoshi, K. Mimura and M. Isshiki, "Anion-exchange separation in hydrochloric acid solutions for the ultrahigh purification of cobalt," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, no. 4, pp. 573-582, 2001.
- [90] T. Kékesi, T. Török and M. Isshiki, "Anion exchange of chromium, molybdenum and tungsten species of various oxidation states, providing the basis for separation and purification in HCl solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 77, no. 1, pp. 81-88, 2005.
- [91] T. Kékesi, Kombinlt anioncserés elválasztások sósavas oldatokban ultra-nagy tisztaságú átmenetifémek előállítására, Miskolc: Miskolci Egyetem, 2006.
- [92] R. M. Smith and A. E. Martell, Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes, New York: Plenum Press, 1976.
- [93] W. Libus and H. Tialowska, "Stability and spectra of chloro-complexes of cobalt(II) and nickel(II) in aqueous solutions," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 4, no. 12, pp. 1011-1022, 1975.
- [94] J. Bjerrum, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, London: The Chemical Society, 1987.
- [95] F. G. Helfferich, Ion Exchange, New York: McGraw-Hi, 1962.

- [96] D. F. Morris, G. L. Reed, E. L. Short, D. N. Slater és D. N. Waters, „NICKEL (II) CHLORIDE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTION,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, %1. kötet27, %1. szám1, pp. 377-382, 1965.
- [97] L. G. Sillén és A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, London: The Chemical Society, 1964.
- [98] W. Liu, A. Migdisov and A. Williams-Jones, "The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV-Visible spectroscopic experiments," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 94, no. 1, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.055>, 2012.
- [99] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke és et al., *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry (5th Edition)*, Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [100] C. H. Gammons és T. M. Seward, „Stability of manganese (II) chloride complexes from 25 to 300°C,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, %1. kötet60, %1. szám12, pp. 4295-4311, 1996.
- [101] W. Liu, A. Migdiasov és A. Jones-Williams, „The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV-Visible spectroscopic experiments,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, %1. kötet94, %1. szám1, pp. 276-290, 2012.
- [102] Y. Marcus, „The thermodynamics of solvation of ions. Part 2.—The enthalpy of hydration at 298.15 K,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, %1. kötet83, %1. szám1, pp. 339-349, 1987.
- [103] K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, <https://doi.org/10.1201/9781351069472>: CRC Press, 1991.
- [104] T. Kékesi és M. Isshiki, „Anion Exchange Behavior of Copper and Some Metallic Impurities in HCl Solutions,” *Materials Transactions, JIM*, %1. kötet35, %1. szám6, pp. 406-413, 1994.
- [105] P. L. Brown és C. Ekberg, *Hydrolysis of Metal Ions*, DOI:10.1002/9783527656189: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [106] J. P. Jolivet, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [107] C. Maurice Flynn Jr, „Hydrolysis of inorganic iron(III) salts,” *Chemical Reviews*, %1. kötet84, %1. szám1, pp. 17-41, 1984.

- [108] J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Flessinger és et al., „Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aluminum(III) polymers,” *The Journal of Physical Chemistry*, %1. kötet84, %1. szám23, pp. 2933-2939, 1980.
- [109] O. Söhnle and J. Garside, *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [110] C. J. Oosterhout és J. Waterbeemd, „The autocatalytic decomposition of copper(II) hydroxide,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, %1. kötet32, %1. szám5, pp. 1533-1538, 1970.
- [111] K. A. Kraus and G. W. Smith, "Anion-Exchange Studies. IX. Adsorbability of a Number of Metals in Hydrochloric Acid Solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 11-17, 1954.
- [112] K. A. Kraus and G. E. Moore, "Anion Exchange Studies. VI. The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, no. 6, pp. 1460-1462, 1953.
- [113] K. A. Kraus and G. E. Moore, "Anion Exchange Studies. I. Separation of Zirconium and Niobium in HCl-HF Mixtures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 1, pp. 9-13, 1951.
- [114] F. Nelson and K. A. Kraus, "Anion-exchange Studies. XI. Lead(II) and Bismuth(III) in Chloride and Nitrate Solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no. 3, pp. 5916-5920, 1954.
- [115] T. Kékesi, K. Mimura and M. Isshiki, "Ultra-high purification of iron by anion exchange in hydrochloric acid solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 63, no. 1, pp. 1-13, 2002.
- [116] T. Kékesi and M. Isshiki, "Ultra high purification of copper chloride solutions by anion exchange," *Hydrometallurgy*, vol. 45, no. 3, pp. 345-361, 1997.
- [117] H. Zakiyya and T. Kékesi, "Anion exchange separations to produce a suitable electrolyte for the electrodeposition of pure zinc," *Multidisciplinary Sciences*, vol. 12, no. 3, pp. 127-138, 2022.
- [118] I. B. Illés and T. Kékesi, "The application of selective leaching and complex anion exchange in a novel aqueous process to produce pure indium from waste liquid crystal display panels," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 1, p. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108420>, 2022.

- [119] F. G. Donnan, „Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten,” *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, %1. kötet17, %1. szám14, pp. 572-581, 1911.
- [120] F. G. Helfferich, *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, 1995.
- [121] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham és et al., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [122] L. S. Lilich és L. V. Chernykh, „Investigation of the system $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$,” *Vestnik Leningradskogo Universiteta, Fizika, Khimiya*, %1. kötet4, pp. 103-112, 1966.
- [123] S. K. Sharma, „Raman spectra of iron(III) chloride in concentrated hydrochloric acid solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, %1. kötet60, %1. szám4, pp. 1368-1376, 1974.
- [124] J. J. Fritz és C. R. Fuget, „Vapor Pressure of Aqueous Hydrogen Chloride Solutions,” *Industrial and Engineering Chemistry*, %1. kötet1, %1. szám1, pp. 10-12, 1956.
- [125] A. Gisele és et al., *Rare Metal Technology*, Svédország: Springer, 2021.
- [126] H. K. Lin, X. J. Wu és P. D. Rao, „The electrowinning of copper from cupric chloride solution,” *JOM*, %1. kötet62, pp. 60-65, 1991.
- [127] T. Kékesi és M. Isshiki, „Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions,” *Journal of Applied Electrochemistry*, %1. kötet27, %1. szám1, pp. 982-990, 1997.
- [128] L. I. Antropov, *Elméleti Elektrokémia*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1972.
- [129] T. Erdey-Grúz, *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1971.
- [130] R. Winand, „Electrocrystallization - theory and applications,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet29, %1. szám1-3, pp. 567-598, 1992.
- [131] T. Erdey-Grúz, *Elektród-folyamatok kinetikája*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1969.
- [132] K. G. Fisher, „COBALT PROCESSING DEVELOPMENTS,” *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th South African Base Metals Conference*, pp. 237-258, 2011.
- [133] J. Lu, D. Dreisinger és T. Glück, „Cobalt electrowinning – A systematic investigation for high,” *Hydrometallurgy*, p. doi:10.1016/j.hydromet.2018.04.002, 2018.

- [134] D. Dobos, *Elektrokémiai Táblázatok*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1979.
- [135] H. Dahms és M. Croll, „The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys,” *Journal of the Electrochemical Society*, %1. kötet112, %1. szám8, pp. 771-775, 1965.
- [136] M. Matlosz, „Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys,” *Journal of the Electrochemical Society*, %1. kötet140, pp. 2272-2279, 1993.
- [137] H. Dahms és I. M. Croll, „The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys,” *Journal of the Electrochemical Society*, %1. kötet112, pp. 771-775, 1965.
- [138] H. Hu, M. Tan és L. Liu, „Anomalous codeposition mechanism of Co-Ni alloy nanowires,” *Journal of Alloys and Compounds*.
- [139] I. Epelboin és R. Wiart, „Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, %1. kötet118, p. DOI 10.1149/1.2407788, 1971.
- [140] G. M. e. al., „: EPR Evidence for Co(IV) Species Produced During Water Oxidation at Neutral pH,” *J.Am.Chem.Soc.* , vol. 132, pp. 6882-6883, 2010.
- [141] S. e. al., „Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [142] P. B. e. al., „Nanomaterials for Rechargeable lithium batteries,” *Angew. Chem. Int.* , %1. kötet47, pp. 2930-2946, 2008.
- [143] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya és D. Orac, „Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batterie: Theoretical and experimental approach,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet163, pp. 9-17, 2016.
- [144] H. Wang, M. Vest és B. Friedrich, „Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehilces,” in *Aachen University*, Proceedings of EMC, 2011.
- [145] C. L, T. X és et.al., „Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet108, pp. 80-86, 2011.
- [146] M. P, P. B. D és M. T. R, „Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium-ion batteries: Leaching and kinetic aspects,” *Waste Management*, %1. kötet45, pp. 306-313, 2015.

- [147] B. S. P, P. G és et.al., „Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study,” *Journal of Cleaner Production*, %1. kötet147, pp. 37-43, 2017.
- [148] E. H, K. G. R és et.al., „Preparation and kinetic modelling of B-Co(OH)₂ nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries,” *Adv. Powder Technol.*, %1. kötet28, pp. 2779-2786, 2017.
- [149] E. Parliament, „Directive 2006/66/EC,” [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0066>.
- [150] M. A. H. Shuva és A. Kurny, „Dissolution kinetics of cathode of spent lithium ion battery in hydrochloric acid solutions,” *J. Inst. Eng. India Ser. D*, %1. kötet94, pp. 13-16, 2013.
- [151] Y. Huan, G. Ha és et.al., „A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process,” *Journal of Power Sources*, %1. kötet325, pp. 555-564, 2016.
- [152] P. Zhang, T. Yokoyama és et.al., „Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet47, pp. 259-271, 1998.
- [153] M. Joulié, E. Billy és et.al., „Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet169, pp. 426-432, 2017.
- [154] B. K. Tait, „Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272,” *Hydrometallurgy*, %1. kötet32, %1. szám3, pp. 365-372, 1993.