

Tomáš Havlík, Andrea Miškuřová, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Miroslav Lacuška, SAŽP, COHEM Bratislava

ZHODNOCOVANIE ODPADOV Z KOVOVÝCH OBALOV

ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Materiály používané na výrobu obalov v podstate nepredstavujú riziko pre životné prostredie. Toto vo významnej miere platí práve pre kovové obaly. Kovové obaly patria medzi recyklovateľné obaly zhodnotiteľné materiálovou recykláciou, pričom ich energetické zhodnocovanie je bezpredmetné.

Zákon č. 529/2002 Z. z. o obaloch definuje obal ako výrobok, ktorý sa používa na balenie, ochranu, manipuláciu, dodávanie a uvádzanie tovarov, od výrobcu po užívateľa alebo spotrebiteľa. Za obaly sa považujú aj nevratné časti obalov používané na tie isté účely. Kovy sa uplatňujú ako materiál na výrobu všetkých druhov obalov, pričom môže ísť o celokovový obal, alebo obal, kedy je kov len materiálom hlavnej časti obalu alebo zložkou obalu. Kovmi, používanými na výrobu obalov a na výrobu pomocných prostriedkov obalovej techniky sú hlavne železo, resp. oceľ, hliník a jeho zliatiny, pocínovaný plech a kompozitné materiály s podielom kovu. Iné kovy, napríklad meď, cín, olovo alebo striebro sa používajú na obaly len výnimočne. Ide skôr o dekoratívne výrobky alebo obaly s malým výskytom. Pomere často sa vyskytujú obaly vyrobené z kovov, ale majúce charakter kompozitu, alebo vyrobených z viacerých pevne spojených kovov, napr. pocínovaný a pozinkovaný oceľový plech, hliníková plechovka s prinitovaným oceľovým očkom, tuby so zalisovanými plastovými a/alebo oceľovými časťami, kovové fólie podlepené papierom alebo plastom a podobne.

Norma STN 77 0002 definuje základné druhy obalov:

- ampulka,
- balón,
- bubon,
- debna,
- fľaša,
- kanva,
- kanister,
- misky,
- plechovka,
- okrasná plechovka a plechovka na aerosóly,
- pohár,
- rozprašovač,
- sud,
- kanister,
- škatuľa,
- tabletová rúrka,
- téglík,
- tuba,
- vreca a vrecúško.

Hoci použité kovy (odpady z kovov) ako také nepredstavujú environmentálny problém pri skládkovaní a/alebo pri prepracovaní, je potrebné pamätať na to, že množstvo kovových obalov slúži na prechovávanie a transport materiálov, ktoré majú alebo môžu mať vlastnosti charakterizujúce nebezpečný odpad:

- farby,
- laky,
- lepidlá,
- lieky,
- ropné produkty,
- chemikálie,
- oleje a mastnoty,
- biologické materiály,
- dezinfekčné a drogistické materiály a podobne.

Veľmi často sa stáva, že zvyšky týchto materiálov ostávajú v obale a spolu s ním podstupujú prepracovanie. Doteraz najviac zaužívaný spôsob pyrometalurgického spracovania kovových odpadov evokuje tepelnú degradáciu takýchto materiálov, čo nič nemení na fakte, že v exhalátoch sa splodiny týchto materiálov objavia, a teda sa im musí venovať primeraná pozornosť.

PROBLÉMY PRI ZHODNOCOVANÍ ODPADOV KOVOVÝCH OBALOV

Hliník je veľmi efektívnym, spoľahlivým a vizuálne atraktívnym materiálom pre obalové aplikácie. Preto sa v obalovom priemysle intenzívne využíva v širokej škále tvarov a foriem - plechovky, tuby, fľaše, kontajnery, fólie, veká atď. Hliník dokáže spoľahlivo ochrániť balené produkty pred svetlom, vlhkosťou, oxidáciou, UV žiarením, tukom, mikroorganizmami a inými nežiaducimi vplyvmi bez zmeny vône, chuti či farby produktov.

Železo sa ako kov uplatňuje na obalový materiál predovšetkým ako oceľový plech rôznych hrúbok. Vyrába sa z neho široký sortiment kovových obalov: sudy, bubny, kanistre, hoboky, plechovky, škatule a tiež pomocné obalové prostriedky, ako sú zátky, uzávery, veká pre kovové obaly použité podľa toho, ako je riešené vyprázdňovanie obsahu kovových obalov.

Vlastnosti kovových obalov, v ktorých majú majoritné zastúpenie zliatiny na báze železa a na báze hliníka, ich obecné predurčujú na pyrometalurgické spracovanie - pretavenie v už jestvujúcich agregátoch producentov primárnych kovov. Okrem možných problémov pri pretavovaní, ani zber a triedenie odpadov kovových obalov nie je bez problémov. Pri detailnejšom pohľade na túto problematiku možno poukázať na niekoľko slabých miest rôzneho charakteru, napríklad:

- viac alebo menej nedokonalé a nesofistikované linky separácie a spracovania odpadu;

- nedokonalá kontrola a riadenie procesu bez použitia automatizovaných systémov riadenia;
- nedokonalé oddeľovanie jednotlivých zložiek separovaných zložiek v rámci predpokladaného spracovania (farby, laky, pokovovanie, zložky kompozitov, plasty atď.);
- predražovanie celého postupu využívaním transportných a dilerkých služieb;
- odpor primárnych spracovateľov voči "neušľachtilej" surovine;
- nevhodné postupy robustného spracovania - napr. tavenie tenkostenných plechoviek a fólií s masívnymi kusmi vedúce k prepalom;
- problémy s materiálmi povrchovej úpravy (laky, farby, cin, zinok, meď a pod.) alebo nekovovými zložkami (plasty, papier, sklo a pod.) v procese tavenia;
- problémy so zvyškami pôvodného obsahu obalov v procese spracovania, najmä tavenia;
- nevhodné zariadenia na spracovanie (šachtové pece, nistejové pece, konvertory atď.), ktoré nie sú navrhované na takýto typ suroviny, ktoré nota bene pracujú s relatívne veľkou kapacitou;
- nevyužívanie možnosti spracovania odpadu na predajné produkty iné ako sekundárny kov.

Dôvody sú, okrem iných, aj nasledujúce. Je potrebné si uvedomiť, že vzhľadom na široké spektrum chemického zloženia používaných zliatin hrozí riziko znehodnotenia primárneho kovu a zliatiny, ktoré je potom veľmi obtiažne upraviť na definované zloženie a vlastnosti. Toto predstavuje technické problémy a v zásade predraňuje celý proces. Je potrebná veľmi detailná ekonomická analýza na to, či takýto proces bude alebo nebude efektívny.

Je pravdou, že organické látky, prítomné, či už z výroby tohto obalu (farby, laky, plasty, guma atď.) alebo ako zvyšku pôvodnej náplne zvyčajne podliehajú pri pretavení tepelnej degradácii. Nič to nemení ale na fakte, že vznikajúce splodiny môžu významne znečistiť ovzdušie, nehľadiac na to, že môžu vznikáť nebezpečné látky (fosgén, CO a pod.) Prítomné ďalšie kovy, napr. zinok a cin v redukčných podmienkach môžu prejsť do taveniny a ovplyvniť zloženie a vlastnosti taveniny alebo v oxidačných podmienkach prchajú ako nebezpečné oxidy do ovzdušia. V normálnom procese prechádzajú nežiaduce látky do trosky alebo sterov, čím vzniká ďalší problém spracovania a zneškodnenia tejto trosky ako odpadu. V každom prípade to vyžaduje zvýšené ekonomické náklady pri prepracovaní odpadu.

Podobne ako v predošlom prípade aj zvyšky pôvodného obsahu teoreticky podliehajú tepelnej degradácii. Problémom však je, že v skutočnosti sú pravdepodobne množstvá zvyškových obsahov vyššie a aj nebezpečnejšie ako množstvá organických či iných látok z povrchovej úpravy obalov. Navyše, tieto množstvá sú rôzne, a teda aj množstvá vyprodukovaných emisií nebudú rovnaké. Nezanedbateľným môže byť aj synergický (v tomto prípade nepriaznivý) efekt vznikajúcich splodín.

Pri ohreve a tavení podliehajú základné kovy obalov železo a hliník (a samozrejme aj ďalšie prítomné kovy) oxidácii. Z termodynamického hľadiska je najpravdepodobnejší vznik oxidu železitého Fe_3O_4 a Al_2O_3 , pričom vznik Al_2O_3 je aspoň dvojnásobne pravdepodobnejší, ako to ukazuje **tab. 1**.

Tab. 1: Termodynamická pravdepodobnosť vzniku oxidov železa a hliníka

reakcia	T [°C]	ΔG° [kJ]
$2 Fe + O_{2(g)} = 2 FeO$	700	- 401.675
$3 Fe + 2 O_{2(g)} = Fe_3O_4$	700	- 800.552
$2 Fe + 1.5 O_{2(g)} = Fe_2O_3$	700	- 565.943
$2 Al + 1.5 O_{2(g)} = Al_2O_3$	700	- 1369.957

Tieto oxidy pri tavení prechádzajú do trosky, čiže predstavujú straty prepalom, čo je nežiaduci efekt tavenia. Snahou je preto znížiť straty prepalom nastavením redukčných podmienok v taviacom agregáte. V prípade železa to v zásade nie je problém, pretože redukcia oxidu železitého a aj ostatných oxidov železa prebieha už pri relatívne nízkych teplotách bežnými redukčnými priamou alebo nepriamou redukciou. Toto je vlastne aj podstatou výroby železa z primárnych surovín.

Iná situácia je v prípade hliníka. Oxid hlinitý je extrémne stabilný oxid (**tab. 1**) a nie je možné vyredukovať z neho hliník technicky dosiahnuteľnými prostriedkami tak, ako to dokumentuje **tab. 2**.

Tab. 2: Termodynamická pravdepodobnosť redukcie oxidov železa a hliníka

reakcia	T [°C]	ΔG° [kJ]
$Fe_3O_4 + 2 C = 3 Fe + 2 CO_{2(g)}$	730	- 0.051
$Fe_3O_4 + 4 CO_{(g)} = 3 Fe + 4 CO_{2(g)}$	528	- 0.030
$Fe_3O_4 + CH_4(g) = 3 Fe + CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$	701	- 0.286
$Al_2O_3 + 1.5 C = 2 Al + 1.5 CO_{2(g)}$	3367	- 0.235
$Al_2O_3 + 3 CO_{(g)} = 2 Al + 3 CO_{2(g)}$	3370	664.119
$1.333 Al_2O_3 + CH_4(g) = 2.667 Al + CO_2(g) + 2 H_2O_{(g)}$	3405	- 0.286

Z uvedeného vyplýva, že pri spolupôsobení tepla a kyslíka existuje veľmi vysoká pravdepodobnosť vzniku oxidu hliníka a tiež oxidov železa. Táto termodynamická podmienka je doplnená aj kinetickým hľadiskom. Zvyšovanie teploty, obsahu kyslíka v atmosfére a reakčná plocha významne urýchľujú proces oxidácie. Ak sa teda tavia tenkostenné materiály, fólie a tenkostenné výrobky, pravdepodobnosť ich oxidácie je veľmi vysoká. K tomu prístupuje ďalšia fyzikálno-chemická vlastnosť materiálu, prestup tepla stenou materiálu a jeho tepelná kapacita. Jednoduchého povedané, pri tavení rovnakého materiálu rôzneho tvaru a formy, dochádza k pomalému roztaveniu masívneho materiálu a zároveň zhoreniu tenkostenných materiálov.

TRENDY SPRACOVANIA ODPADOV KOVOVÝCH OBALOV

Všeobecné trendy a charakter spracovania kovových obalov možno v súčasnosti charakterizovať v hrubých rysoch nasledovne:

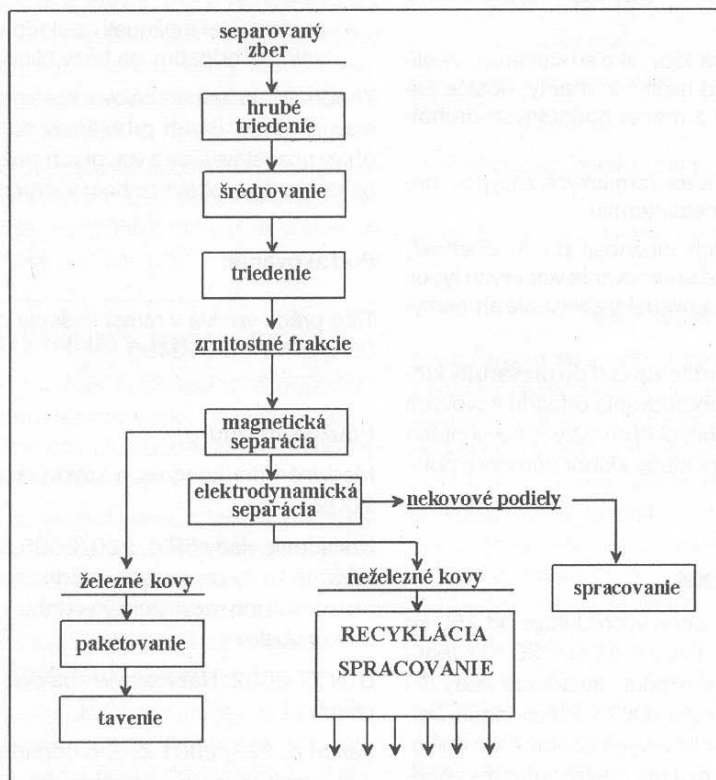
- separovaný zber, prípadne oddeľovanie kovových odpadov z netriedeného odpadu v niektorom z krokov celkového spracovania odpadu;
- odseparovanie požadovaného odpadu niektorým z praktizovaných spôsobov na podiel s prevažným obsahom železa (oceľ) a na podiel s prevažným obsahom hliníka a jeho zliatin;
- fyzikálne spracovanie a kompaktizácia získaných podielov;
- transport a spracovanie v malých, stredných a veľkých spoločnostiach, zameraných na tavenie železa a oceľ, resp. tavenie hliníka a prípravu zliatin týchto kovov.

Prvý krok je základným a vzhľadom na množstvo faktorov je to proces veľmi komplikovaný a stále nie optimalizovaný. Materiály na báze železa sa oddeľujú magnetickou separáciou relatívne s vysokou efektívnosťou. Na selektívne triedenie tuhého hliníkového obalového odpadu možno použiť elektrodynamickú separáciu. Aplikujú sa aj spôsoby fluidnej separácie, gravitačného rozdzružovania a podobne. Vzhľadom na mimoriadnu rôznorodosť separovaných odpadov, ako aj vzhľadom na tzv. matrix efekt však nemožno povedať, že bol vyvinutý optimálny a efektívny spôsob oddeľovania a vzájomného triedenia odpadov kovových obalov. Niektoré druhy obalov, napríklad fólie a podlepené fólie prakticky vôbec nie je možné oddeliť.

Samotné spracovanie sa potom deje takmer výlučne pretavením ako druhotných surovín buď vo veľkých spoločnostiach, zameraných na výrobu kovov z primárnych surovín, alebo aj v malých a stredných podnikoch, zameraných na spracovanie druhotných surovín. Na Slovensku existujú spracovateľské kapacity na šrot na báze železa v U.S. Steel, a. s., Košice a Železiarne, a. s., Podbrezová na zliatiny na báze hliníka v Závode SNP v Žiari n/Hronom a viacero menších podnikov na spracovanie hliníka, napr. TAVAL spol., s r.o., v Prešove.

Všeobecná schéma spracovania odpadu kovových obalov je zobrazená na **obr. 1**. Samozrejme, tento proces prísne závisí od použitých zariadení a postupov separácie a predprípravy druhotnej suroviny. Ako už bolo povedané, pretavenie materiálov na báze železa z technického hľadiska nie je problematické, jediným problémom je relatívna rôznorodosť chemického zloženia. Toto tiež nie je neprekonateľný problém, a tak tento materiál možno spracovať buď v kyslíkových konvertoch (U.S. Steel Košice - až 20 % vsádzky šrotu), alebo v elektrických oblúkových peciach (Železiarne Podbrezová a. s. - až 100 % vsádzky šrotu).

Zhodnotenie hliníkového odpadu je omnoho komplikovanejšie. Jeho fyzikálno-chemické vlastnosti, ako aj rôznorodosť použitia v oblasti kovových obalov majú za následok vysoký prepal, vznik zliatin nedefinovateľných vlastností a úhrom vysoké straty. Aj jeho separácia od ostatných zložiek odpadu je omnoho komplikovanejšia ako v prípade železa. Preto je nutné hľadať iné, alternatívne a snád aj efektívnejšie metódy prepracovania hliníkového odpadu kovových obalov. Naznačujú to šípky v bloku Recyklácia (neželezných kovov) na **obr. 1**.



Obr. 1: Všeobecná schéma získavania a spracovania odpadov kovových odpadov

NÁVRHY ĎALŠIEHO VÝVOJA

Na základe teoretických predpokladov, ekonomických aspektov a celkovej situácie možno uvažovať o modifikácii existujúceho stavu alebo návrhu ďalšieho smeru spracovania obalov na báze hliníka a jeho zliatin. Podľa tvaru, charakteru a ďalších vlastností materiálu by bolo vhodné v kontexte so zberom, dôslednou separáciou a prepracovanejším triedením odskúšať a realizovať:

- *odstraňovanie farieb a lakov ako také* (pyrolýza, odsávanie, ...);
- *odstraňovanie a zneškodnenie zvyškov pôvodných náplní kovových obalov* (zrejme v možnom spojení s predošlým procesom);
- *vyhľadanie, odskúšanie a optimalizácia variantných typov separácie, šitých na mieru: fluidná separácia* (mokrú, vzdušnú), flotácia, kryogénne postupy, ...
- *pretavovanie vytypovaných materiálov v špeciálne navrhnutých agregátoch;*
- *spracovanie kompozitných materiálov* (obalov zo sprejov);
- *pretavovanie hliníkových odpadov v soľných kúpeľoch;*
- *spracovanie kompozitných materiálov* (kovová fólia + papier, tetrapak, kovová fólia + plast,)
- *spracovanie tenkých materiálov a/alebo fólií náchylných k vysokému prepalu;*
- *výroba predajných produktov iných ako šrot, určených na pretavenie:*
 - o výroba granúl a práškových materiálov z tenkostenných obalov pre hutníctvo železa a ocele, zlievarenstvo atď.);
 - o výroba predajných produktov, ako sú kamence, zeolity, oxid hlinitý, hydroxid hlinitý, sorbenty, nosiče katalyzátorov a podobne z menej hodnotných druhotných surovín,
 - o výroba dezoxidovadiel a exotermických zásypov, prípadne materiálov pre metalotermiu
 - o hľadanie perspektívnych možností pre budúcnosť, zameraných na spoločné spracovanie viacerých typov odpadov, nielen zo separovaného zberu, ale aj priemyselných odpadov.

Samozrejme, nie je možné okamžite zaviesť do prevádzky ktorúkoľvek z ďalších možností prepracovania odpadu kovových obalov. Okrem exaktnej ekonomickej analýzy je nevyhnutné navrhnuť a odskúšať zamýšľané postupy v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle.

ZÁVER

Každý obyvateľ Európskej únie ročne vyprodukuje od 250 kg do 620 kg domového odpadu, pričom 25 % - 30 % z tohto množstva tvoria odpady z obalov. Podľa Nariadenia vlády SR č. 220/2005 Z. z. by sa malo v roku 2007 v SR zhodnocovať, resp. recyklovať 25 % odpadov z kovových obalov k ich celkovej hmotnosti a v roku 2011 by mal byť dosiahnutý limit zhodnocovania, resp. recyklácie 50 %.

Recyklácia hliníka je nákladovo veľmi efektívny proces. Recyk-

láciou 1 kg hliníka sa ušetrí 8 kg bauxitu, 4 kg chemických produktov a 14 KW elektrickej energie. V hlinikárňach sa recykláciou ušetrí 95 % energie a redukuje sa obsah emisií o 99 %. Preto je potrebné v maximálnej miere podporiť proces separovaného zberu, triedenia a recyklácie hliníka ako významného prínosu pre ochranu a tvorbu životného prostredia. Napriek týmto známym skutočnostiam nie je súčasný stav na požadovanej úrovni z dôvodov sociálnych, ekonomických, technických aj technologických. Na zlepšenie tohto stavu by bolo potrebné realizovať nasledujúce činnosti s týmto zameraním:

- separovaný zber kovových obalov v komunálnej sfére s použitím kontajnerov zabezpečených pred neodborným zásahom;
- rozšíriť osvetu už do školských zariadení s hmotnou motiváciou pre jednotlivcov aj pre školy, prípadne ďalšie inštitúcie;
- uzákoníť alebo ináč upraviť zálohovanie kovových obalov, najmä nápojových plechoviek;
- vážne sa zaoberať odstraňovaním a/alebo spracovaním zvyškov náplní v kovových obaloch buď vo fáze predprípravy, alebo v samotnom procese spracovania odpadu;
- rozpracovať odstraňovanie farieb, lakov a iných nekovových úprav povrchu kovových obalov;
- rozpracovať odstraňovanie kovov z povrchovej úpravy kovových obalov (cinu a zinku);
- rozpracovať spôsoby prepracovania hliníkových kovových odpadov na komerčné produkty, ako sú granule, zásypy, zeolity, kamence, katalyzátory a podobne;
- rozpracovať spôsoby spracovania odpadu kovových obalov na báze kompozitov;
- rozpracovať možnosti spoločného spracovania s priemyselnými odpadmi na báze hliníka.

Zhodnocovanie materiálov z kovových obalov teda stále predstavuje široký okruh problémov na riešenie, najmä ak ide o obaly pozostávajúce z viacerých zložiek. Na najdôležitejšie aspekty týchto problémov bolo v stručnosti poukázané.

PodĎakovanie:

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov VEGA 1/2643/05 a APW-20-013405

Použitá literatúra

Medzinárodní kongres o kovových obalech. Svet balení. 2/2002

Nariadenie vlády SR č. 220/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú záväzné limity pre rozsah zhodnocovania odpadov z obalov a pre rozsah ich recyklácie vo vzťahu k celkovej hmotnosti odpadu z obalov

STN 77 0002: Názvoslovie obalovej techniky. Základné druhy obalov

Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov

Zákon č. 529/2002 Z. z. o obaloch a o zmene a doplnení niektorých zákonov