

ODBORNÝ ČASOPIS PRE PODNIKATEĽOV, ORGANIZÁCIE, OBCE, ŠTÁTNU SPRÁVU A OBČANOV

**1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE  
A ZNEŠKODŇOVANIE**

- VTLÁČENÍ TEKUTÝCH ODPADÓV DO VYTĚŽENÝCH LOŽISEK UHLOVODÍKŮ - 1. ČASŤ: HISTÓRIE VTLÁČENÍ  
Ing. Pavel Švandelka
- DEŇ OTVORENÝCH DVERÍ V STAREJ TUREJ BOL ÚSPĚŠNÝ Lenka Beznáková
- ROZVOJ SEPAROVANÉHO ZBERU NA SLOVENSKU Kolektív
- EFEKTÍVNEJŠIA A EKOLOGICKEJŠIA VÝROBA A SPOTREBA ENERGIE V MESTÁCH A OBCIACH  
Kolektív
- RECYKLÁCIA LUMINOFORU Z POUŽITÝCH OBRAZOVIEK  
Anna Kochmanová, Andrea Miškutová, Tomáš Havlík, Zita Takáčová
- KOLOBEH 21. STOROČIA: VÝROBOK, ODPAD - SUROVINA, VÝROBOK? František Kurucz
- ZRUŠENIE FLUTINGU V ŠTÚROVE OVPLYVNILO ZHODNOCOVANIE ODPADOVÉHO PAPIERA  
Ing. Štefan Kuča
- ŠPIČKOVÁ BAT TECHNOLÓGIA ZHODNOCOVANIA BATÉRIÍ Kolektív
- PROJEKT REPROWIS - REDUKOVANIE MNOŽSTVA ODPADOV POMOCOU PRIEMYSELNEJ SYMBIÓZY  
Ing. Adam Čevela

**2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE**

- ÚDAJE Z PUBLIKÁCIE „ODPADY SR“ O „HOSPODÁRSKÝCH“ ODPADOCH SKUPÍN 1 - 19:  
1. ČASŤ - ÚDAJE O VZNIKU ODPADU Ing. Miroslav Lacuška
- TECHNICKÁ NORMALIZÁCIA V OBLASTI TUHÝCH BIOPALÍV A TUHÝCH ALTERNATÍVNYCH PALÍV  
Ing. Eva Marsová
- AK SLOVENSKO NEZAHRNIE LETECTVO DO OBCHODU S EMISNÝMI KVÓTAMI, PÔJDE PRED ESD  
Kolektív
- ZDANENIE NADMERNÝCH EMISNÝCH POVOLENIEK Kolektív

**3. SPEKTRUM**

- EKOTOXIKOLOGICKÉ BIOTESTY L. Kukáčová, H. Dudášová, K. Dercová
- KLIMATICKÁ KONFERENCIA SA SKONČILA PRIJATÍM „CANCÚNSKEJ DOHODY“ O ZNIŽOVANÍ EMISIÍ  
Kolektív
- PRI LOVE NA MOKRADIACH BUDÚ ZAKÁZANÉ OLOVENÉ BROKY Kolektív
- GLOBÁLNE EMISIE OXIDU UHLÍČITÉHO ZASA STÚPAJÚ Kolektív
- MONITOROVACIE SKUPINY STRÁŽIA KVALITU ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA Mgr. Rudolf Pado
- SVĚT RECYKLACE LETOS SHLÉDLO TÉMĚŘ 30 000 NÁVŠTĚVNÍKŮ; KOLEKTIVNÍ SYSTÉM ASEKOL UČIL, JAK SPRÁVNĚ TRÍDIT STARÉ ELEKTROSPOTŘEBICE Lenka Priesolová
- UNIKÁTNA VÝSTAVA O ENERGII BUDÚCNOSTI Katarína Sutarová
- ROZVOJOVÉ KRAJINY „VYVÁŽAJÚ“ ODLESŇOVANIE Kolektív
- BAKTERIE VYRÁBAJÚ ZÁKLAD PLASTU Z BIOLOGICKÉHO ODPADU Kolektív
- INFORMÁCIE Z DOMOVA I ZO ZAHRANIČIA

epos

ISSN 1335-7808

35



9 771335 78004

**MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE**

# OBSAH

## 1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- *VTLÁČENÍ TEKUTÝCH ODPADÚ DO VYTĚŽENÝCH LOŽISEK UHLOVODÍKŮ - 1. ČASŤ: HISTÓRIE VTLÁČENÍ* ..... 3  
Ing. Pavel Švandelka
- *DEŇ OTVORENÝCH DVERÍ V STAREJ TUREJ BOL ÚSPĚŠNÝ* ..... 6  
Lenka Beznáková
- *ROZVOJ SEPAROVANÉHO ZBERU NA SLOVENSKU* ..... 8  
Kolektív
- *EFEKTÍVNEJŠIA A EKOLOGICKEJŠIA VÝROBA A SPOTREBA ENERGIE V MESTÁCH A OBCIACH* ..... 9  
Kolektív
- *RECYKLÁCIA LUMINOFORU Z POUŽITÝCH OBRAZOVIEK* ..... 10  
Anna Kochmanová, Andrea Miškufová, Tomáš Havlík, Zita Takáčová
- *KOLOBEH 21. STOROČIA: VÝROBOK, ODPAD - SUROVINA, VÝROBOK?* ..... 17  
František Kurucz
- *ZRUŠENIE FLUTINGU V ŠTÚROVE OVPLYVNILO ZHODNOCOVANIE ODPADOVÉHO PAPIERA* ..... 18  
Ing. Štefan Kuča
- *ŠPIČKOVÁ BAT TECHNOLOGIA ZHODNOCOVANIA BATÉRIÍ* ..... 19  
Kolektív
- *PROJEKT REPROWIS - REDUKOVANIE MNOŽSTVA ODPADOV POMOCOU PRIEMYSELNEJ SYMBIÓZY* ..... 20  
Ing. Adam Čevela

## 2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- *ÚDAJE Z PUBLIKÁCIE „ODPADY SR“ O „HOSPODÁRSKÝCH“ ODPADOCH SKUPÍN 1 - 19: 1. ČASŤ - ÚDAJE O VZNIKU ODPADU* ..... 21  
Ing. Miroslav Lacuška
- *TECHNICKÁ NORMALIZÁCIA V OBLASTI TUHÝCH BIOPALÍV A TUHÝCH ALTERNATÍVNYCH PALÍV* ..... 28  
Ing. Eva Marsová
- *AK SLOVENSKO NEZAHRNIE LETECTVO DO OBCHODU S EMISNÝMI KVÓTAMI, PÔJDE PRED ESD* ..... 34  
Kolektív
- *ZDANENIE NADMERNÝCH EMISNÝCH POVOLENIEK* ..... 35  
Kolektív

## 3. SPEKTRUM

- *EKOTOXIKOLOGICKÉ BIOTESTY* ..... 36  
L. Kukáčová, H. Dudášová, K. Dercová
- *KLIMATICKÁ KONFERENCIA SA SKONČILA PRIJATÍM „CANCÚNSKEJ DOHODY“ O ZNIŽOVANÍ EMISIÍ* ..... 41  
Kolektív
- *PRI LOVE NA MOKRADIACH BUDÚ ZAKÁZANÉ OLOVENÉ BROKY* ..... 42  
Kolektív
- *GLOBÁLNE EMISIE OXIDU UHLÍČITÉHO ZASA STÚPAJÚ* ..... 43  
Kolektív
- *MONITOROVACIE SKUPINY STRÁŽIA KVALITU ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA* ..... 44  
Mgr. Rudolf Pado
- *SVĚT RECYKLACE LETOS SHLÉDLA TÉMĚŘ 30 000 NÁVŠTĚVNÍKŮ; KOLEKTIVNÍ SYSTÉM ASEKOL UČIL, JAK SPRÁVNĚ TRÍDIT STARÉ ELEKTROSPOTŘEBIČE* ..... 45  
Lenka Priesolová
- *UNIKÁTNA VÝSTAVA O ENERGII BUDÚCNOSTI* ..... 46  
Katarína Sutarová
- *ROZVOJOVÉ KRAJINY „VVYVÁŽAJÚ“ ODLESŇOVANIE* ..... 46  
Kolektív
- *BAKTÉRIE VYRÁBAJÚ ZÁKLAD PLASTU Z BIOLOGICKÉHO ODPADU* ..... 47  
Kolektív
- *INFORMÁCIE Z DOMOVA I ZO ZAHRANIČIA* ..... 48

Europanov najazdi denne menej ako 40 kilometrov, čo je asi trikrát menej, ako je kapacita elektromobilu na jedno nabicie. „VSE verí v rozvoj elektromobility na Slovensku. Budeme preto na túto tému iniciovať diskusiu vo forme okrúhleho stola s účasťou všetkých zainteresovaných strán,“ dodal Schürmann. Prisľubil, že v krátkom čase VSE vybuduje sieť nabijacích stanic tak, aby sa dalo pohodlne prejsť z Košíc do Bratislav.

Viaceré automobilky avizovali vstup na trh s elektromobilmi v Európe. Ako potvrdil generálny riaditeľ Peugeot Slovakia Guillaume Durcest, automobilka plánuje predávať svoj model iOn aj na Slovensku od začiatku roka 2011.

### **3. NOVÉ SÍDLO LIPTOVSKÉJ VODÁRENSKEJ SPOLOČNOSTI JE VYKUROVANÉ BIOPLYNOM Z ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÔD**

Liptovská vodárenská spoločnosť (LVS) sa koncom novembra prestáhovala z pôvodného sídla do nedalekého vynoveného komplexu v areáli centrálnej čistiarne odpadových vôd (ČOV) v Liptovskom Mikuláši. Celkové náklady na približne pol roka trvajúcu rekonštrukciu a rozsiahlu pristavbu objektu predstavujú 1,2 milióna eur.

„Dostali sme tak všetkých našich pracovníkov pod jednu strechu. Ďalším z hlavných dôvodov bolo aj vybudovanie moderných šatní s tzv. hygienickou slučkou, čím splňajú najprísnejšie kritériá,“ uviedol výrobný riaditeľ LVS Tomáš Beníkovič s tým, že ďalšou prednosťou novej administratívnej budovy je bezbariérové zákaznické centrum a úsporné vykurovanie.

Nevyhnutný bankový úver na túto investíciu bude LVS, ktorej akcionármi sú obce a mestá liptovskomikulášského okresu, splácať z ušetrených prevádzkových nákladov. Zdrojom vykurovacieho tepla bude bioplyn vznikajúci pri vyhrievaní kalov

oddelených v procese čistenia odpadových vôd v priľahlej veľkoobjemovej ČOV.

LVS medzitým už prenajala časť priestorov vo svojom doterajšom sídle partnerskym stavebným spoločnostiam, ktoré začínajú realizovať päť veľkých projektov a výstavby ČOV od kanalizovania viacerých hornoliptovských obcí s celkovými nákladmi na úrovni 67,5 milióna eur (využitím nenávratných finančných prostriedkov z fondov EÚ).

### **4. EKOLOGICKÝ OSKAR ZA SPAĽOVANIE KÔSTOK V KOTLI NA BIOMASU**

V tohtoročnej súťaži E.ON Energy Global Award ČR sa stal absolútne víťazom Zdeněk Halík s projektom Vykurowanie slivkovými kôstkami. Halík je majiteľom palenice v Boršiciach u Blatnice a so svojím nápadom bude reprezentovať Česko vo svetovom finále tejto súťaže.

Halík sa rozhadol vykurovať svoj rodinný dom slivkovými kôskami, ktoré boli doteraz odpadom v jeho malej pálenici. Spáluje ich v automatickom kotle na biomasu. Pálenica za sezónu vyprodukuje v priezemre 8 ton kôstok. Vystačia na vykurovanie dvoch rodinných domov.

Ceny Energy Global Award sa v ČR udeľujú od roku 2008. Na prvom slávnostnom udeľovaní ocenenia, ktoré sa konalo na Brnenskom výstavisku, diváci zvolili za absolútneho víťaza v ČR obec Měňany (okres Beroun), ktorá vybudovala ekologickej a energeticky úsporný vykurovací systém na biomasu.

Obecná kotolňa spaľuje biomasu vlastnej výroby v troch kotloch, ktoré dodávajú teplo 70 domom. Cena tepla je nižšia než pri vykurovaní plynom.

Energy Global Award sa tento rok udeľovala v kategóriach: Voda, Oheň, Vzduch, Zem, Obec, Mládež a Kutil. Víťazi získaли finančné prémie.

Zdroj: TASR

\*\*\*\*\*  
Anna Kochmanová, Andrea Miškufová\*, Tomáš Havlík, Zita Takáčová

### **RECYKLÁCIA LUMINOFORU Z POUŽITÝCH OBRAZOVIEK**

#### **ÚVOD**

Problematika vzniku, zberu a spracovania odpadov je stále aktuálnejšia, odpady s obsahom **prvkov vzácnych zemin (PVZ)** nevynímajúc. Dopyt po týchto kovoch začína prevažovať ponuku, čo nepochybne prispieva k tlaku na skúmanie možnosti spracovania odpadov s obsahom PVZ.

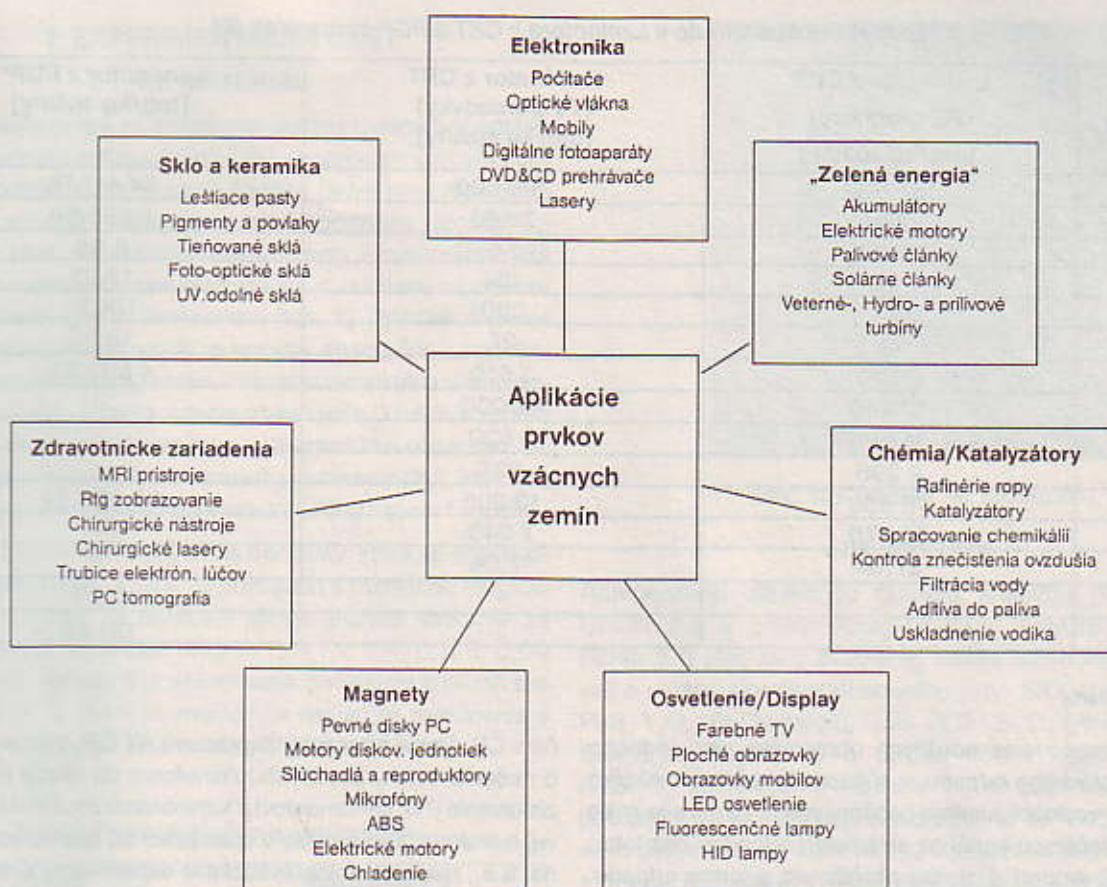
Svetová spotreba PVZ v oxidickej forme napríklad v roku 2008 bola 135 000 t a ročný nárast za posledných 10 až 15 rokov (podľa spotreby oxidov PVZ v roku 2008) predstavoval 8 až 12 % [1]. Hoci podľa geologickej literatúry je známych asi 330

svetových nálezisk premenených uhličitanov, takmer všetky sú malé a nemajú hospodársky význam.

Medzi najväčších producentov PVZ s hospodársky významnými ložiskami patria Čína, USA a Austrália. Čína v súčasnosti produkuje viac ako 90% svetovej produkcie PVZ, pričom spotreba tohto producenta PVZ je viac ako 60 % [1,2].

Možnosti využitia PVZ sú veľmi široké a k dôležitým sekundárnym zdrojom PVZ, ako to vyplýva aj z obr.1, patria niektoré typy použitých batérií a akumulátorov, magnety, fluorescenčné lampy, katalyzátory, rôzne typy obrazoviek a elektronika [3,4].

\* Technická univerzita v Košiciach, Hutnická fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: andrea.miskufova@stuk.sk



Obr.1: Aplikácie PVZ a potenciálne sekundárne zdroje PVZ [4]

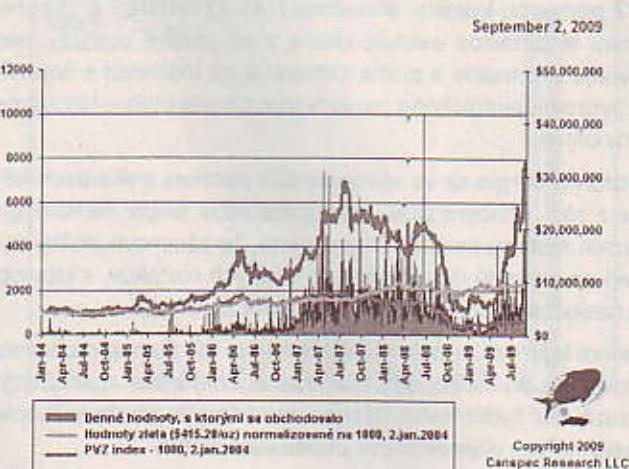
O tom, že oblasť spracovania a recyklácie práve odpadov s obsahom PVZ nadobúda na dôležitosť, svedčí aj niekoľko ďalších faktov.

- V prvom rade je to vzrástajúca spotreba PVZ. Najvýraznejšie sa tento rast spotreby prejavuje najmä v aplikáciach, ako sú akumulátory (spotrebna elektronika, hybridné vozidlá) a obrazovky. Podľa [4] sa očakáva v nasledujúcich piatich rokoch až 500 % nárast predaja hybridných vozidiel.

- Ďalším faktom je, že ceny týchto kovov rastú (obr. 2) a v neposlednom rade je to tiež snaha o zachovanie istej nezávislosti v oblasti výroby týchto strategických kovov aj v Európe, keďže najviac PVZ sa vyrábí v Ázii alebo Amerike a Európa závisí od ich dovozu.

V obrazovkách sa PVZ nachádzajú v luminoforoch, ktoré sú po skončení životnosti podľa vyhlášky 284/2001 Z.z. zaraďané medzi nebezpečné odpady kvôli obsahu ťažkých kovov. K najpoužívanejším luminoforom v klasických CRT (Cathode Ray Tube) obrazovkách pre ich optimálne vlastnosti vysokého kontrastu a jasu patria oxidy, sulfidy, kremičitaný a fosforečnatý s katiónmi zinku, kadmia, ytria a európia [6]. V PDP (Plasma Display Panel) sa môžu používať pre luminofory napríklad zlúčeniny  $BaMgAl10O17: Eu^{2+}$  (BAM; ako modrý luminofor),  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  (zelený luminofor) a  $YBO_3: Eu^{3+}$  (červený luminofor). Luminofor v LCD (Liquid Crystal Display) sa nachádza v jednotke podsvietenia [7, 8].

Pre použitie v luminoforoch sa aplikuje okolo 3 % spotreby PVZ [2]. V tab.1 je pre porovnanie uvedený obsah prvkov, ktoré sú obsiahnuté v luminofore z PC monitorov a z TV obrazoviek, resp. z PDP.



Obr.2: Vývoj cien PVZ [5]

Tab.1: Prvky obsiahnuté v luminofore z CRT a PDP obrazoviek [9]

| Parameter | Luminofor z CRT<br>(PC monitory)<br>[mg/kg sušiny] | Luminofor z CRT<br>(TV obrazovky)<br>[mg/kg sušiny] | Luminofor z PDP*<br>[mg/kg sušiny] |
|-----------|--|---|------------------------------------|
| Zn        | 155 500  | 395 000   | 34 411,76                          |
| Pb        | 90 080   | 7 560   | 1 465,69                           |
| Cd        | 2 030  | 122 650   | 8,92                               |
| Ni        | 1 910  | 134   | 12,21                              |
| Cu        | 80   | 250   | 174,51                             |
| Cr        | 71   | 27  | 19,95                              |
| Fe        | 2 760  | 3 610   | 4 833,33                           |
| Ca        | 12 940   | 42 000  | -                                  |
| Ba        | 14 580   | 7 620   | -                                  |
| Sr        | 9 295  | 227   | -                                  |
| Al        | 18 550   | 13 205  | 28 088,24                          |
| Y         | 83 470   | 7 040   | -                                  |
| Ra        | 27,94  | 17,36   | -                                  |
| Hg        | -  | -   | 0,26                               |
| As        | -  | -   | 131,86                             |

\* súkromný zdroj

Aj keď na spracovanie použitých obrazoviek, ako jedného druhu elektronického odpadu, v súčasnosti existuje niekoľko technológií, recyklácia luminescenčnej vrstvy sa venuje málo pozornosti. Väčšinou končí na skládkach odpadov bez toho, aby sa využili jednotlivé zložky obsiahnuté v tomto odpade. Princíp technológie recyklácie použitých obrazoviek a najmä klasických katódových obrazoviek spočíva v oddelení obrazoviek na tienidlovú a kónusovú časť a odstránení luminoforu suchou alebo mokrou cestou [7,8].

V súčasnosti sú na Slovensku v prevádzke štyri linky na deleie obrazoviek a v ČR sedem (pre porovnanie – v Poľsku sa nachádza len jedna takáto linka).

Sklovina sa následne môže podrobniť čisteniu a ďalej recyklovať, podobne ako plasty a ďalšie súčasti obrazoviek (doska plošných spojov, káble, elektrosúčiastky a pod.). V súčasnosti sa dosahuje približne 90 %-ná miera recyklácie použitých TV obrazoviek a PC monitorov [10].

Problémom však stále zostáva, ako vhodne nakladať s použitým luminoforom. Hoci je jeho množstvo v obrazovke veľmi nízke (5 až 8 gramov) a obsah PVZ ešte nižší, hodnota PVZ hovorí jednoznačne za jeho recykláciu, nehovoriač o deficitnom kove, akým je Zn [11].

Napríklad jeden kilogram európia vo forme oxidu má hodnotu 261,90 až 277,78 eur a ytria 6,51 – 6,67 eur [12]. Luminofor z CRT obrazoviek sice obsahuje najmä zinok a síru, no môže obsahovať až 10 % Y a okolo 1,5 % Eu. V PDP (plazmových obrazovkách) sa však nachádza napríklad osemkrát viac luminoforu ako v CRT.

Oblasť recyklácie luminoforov nielen z použitých obrazoviek (CRT, PDP, LCD) čaká stále na riešenie, hoci existujú snahy o spracovanie luminoforov napríklad v ČR. Výskumná základ-

ňa v ČR, Ústav chemických procesov AV ČR, posunula snahu o riešenie otázky použitých luminoforov do vývoja metódy na ziskavanie PVZ (lantanoidov) z luminoforov použitím kvapalinovej extrakcie. Tento ústav v spolupráci so spoločnosťou Safina, a.s., realizuje poloprevádzkové experimenty s možnosťou spracovania luminoforov z použitých obrazoviek s praktickou realizáciou pravdepodobne už v blízkej budúcnosti [11,13].

Tento príspevok sa zaoberá charakteristikou a možnosťami spracovania luminoforu z použitých CRT obrazoviek za účelom ziskavania ytria a ďalších kovov, ako je Zn, Cd, Pb a Ca, z tohto odpadu. Tento druh odpadu s obsahom PVZ sa vybral nielen kvôli jeho dostupnosti, ale najmä preto, že jeho spracovaniu sa doteraz venovalo len málo pozornosti, čo so sebou prináša široké spektrum možností bádania.

Zatiaľ najviac skúmanou a využívanou metódou ziskavania PVZ zo surovín je hydrometalurgia a lúhovanie v roztokoch mineralných kyselin s následným zrážaním a delením jednotlivých PVZ pomocou kyseliny šťavelovej [14]. O extrakcií a obecne delení lantanoidov existujú práce a sú známe postupy, ale chýbajú informácie a práce zamerané na možnosti a špecifická hydrometalurgická spracovanie a konkrétnie – lúhovanie luminoforov.

Hydrometalurgia sa vo všeobecnosti zaoberá ziskavaním kovov z rúd, koncentrátov, medziproduktov alebo druhotných surovín mokrou cestou, čo znamená, že záujmové zložky surovín sa prevedú (lúhovaním) do vodných roztokov, z ktorých sa následne vhodnou metódou späť ziskavajú.

Cieľom tejto práce bolo experimentálne štúdium spracovania vybraného druhu odpadu – luminescenčnej vrstvy z použitých obrazoviek hydrometalurgickou metódou a návrh aplikácie dosiahnutých výsledkov pre praktické použitie.

## 1. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

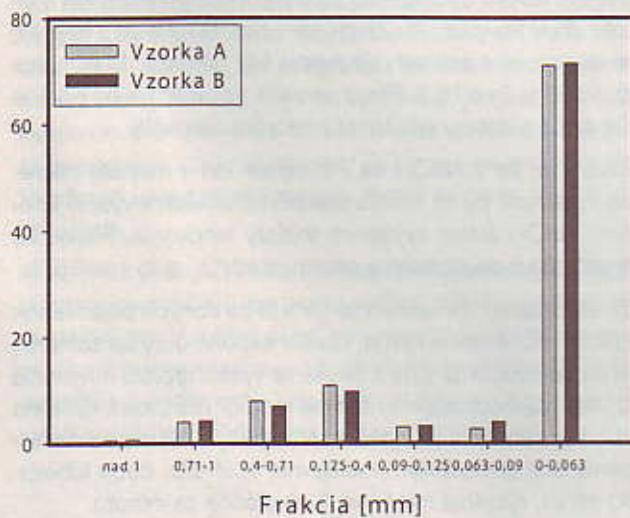
### 1.1. MATERIÁL

Pre účely tejto práce sa získali dva použité luminofory odstránené z prednej časti použitých CRT obrazoviek suchým spôsobom, pochádzajúce z dvoch firm v Slovenskej republike, ktoré sa zaoberajú spracovaním elektroodpadu (vzorka A a vzorka B). Hoci sa následne experimenty lúhovania realizovali len so vzorkou B, pre porovnanie je uvedené chemické zloženie oboch vzoriek luminoforov (tab. 2). Prvkové zloženie oboch luminoforov sa určilo atómovou absorpciou spektrometriou a poukázalo na rozdiel v obsahu nielen ytria v analyzovaných vzorkách. Vzorka A mala obsah ytria 0,88 % a vzorka B 4,05 %. Vzorky sa okrem toho významne líšili obsahom Zn, Pb, Cd a Si a tiež hustotou (určená pyknometricky), ktorá pri vzorke A bola 3,19 g·cm<sup>-3</sup> a pri vzorke B 2,31 g·cm<sup>-3</sup>.

Vzorka B obsahovala hrubozrnné nečistoty, ktoré sa odsitovali najprv na siete 1 mm, a ďalej sa pracovalo s podsítnou frakciou luminoforu. Vzorky sa podrobili sitovej analýze sitováním za sucha na sítach o veľkosti otvorov 1; 0,71; 0,4; 0,125; 0,09 a 0,063 mm. Na obr.3 je znázornená distribúcia zrnitosti pre vzorky A a B. Z obr.3 je zrejmé, že najväčšie zastúpenie v oboch vzorkách majú zrná o veľkosti pod 0,063 mm.

Tab. 2: Prvkové zloženie luminoforov

| Prvok | Množstvo [%] |          |
|-------|--------------|----------|
|       | Vzorka A     | Vzorka B |
| Zn    | 34,00        | 6,40     |
| Pb    | 0,89         | 8,73     |
| Cd    | 7,27         | 0,21     |
| Al    | 1,15         | 1,61     |
| Ca    | 1,06         | 2,87     |
| Si    | 3,62         | 20,60    |
| S     | 21,29        | 9,75     |
| Y     | 0,88         | 4,05     |



Obr. 3a): Distribúcia zrnitosti vzoriek luminoforu (A a B)



Obr. 3b): pohľad na vzorku B

### 1.1. METÓDY

Röntgenovou difrákčnou fázovou analýzou (Difraktometer DRON 2.0 s goniometrom GUR-5) a využitím programu Rirfan 2.0 [15] sa v skúmanej vzorke luminoforu identifikovali s určitou pravdepodobnosťou fázy:  $\text{SiO}_2$  (coesite),  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  (littargit),  $\text{CdS}$ ,  $(\text{YTh})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (yttrialit),  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (slawsonit) a ďalšie možné fázy ako  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_6$  (mikroklinit) a iné zlúčeniny na báze vápnika a bária (silikáty) pochádzajúce pravdepodobne zo skloviny obrazoviek. Jednoznačnú identifikáciu všetkých zlúčenín okrem Zn a Si však komplikuje vysoký obsah Si a malé množstvo ytria a ostatných zložiek v porovnaní s kremíkom.

Pre experimentálne štúdium sa použila hydrometalurgická metóda spracovania. Cieľom bolo študovať proces lúhovania ytria a sprievodných prvkov (Zn, Pb, Cd, Ca) v zásaditom médiu a v rôznych kyslých lúhovacích médiach vzhľadom na ich významné množstvo v tomto odpade.

Na lúhovanie sa použila štandardná lúhovacia aparátura, ktorá sa skladala zo skleneného reaktora (s objemom 800 ml) s miešadlom vloženého do termostatov kontrolovaného kúpeľa. Vzorka sa vsypala na začiatku experimentu a vo vybraných časových intervaloch sa odoberali kvapalné vzorky a analyzovali sa na obsah študovaných kovov atómovou absorpciou spektrometriou.

Na základe skúseností a analýzy preštudovanej literatúry sa zvolili vstupné experimenty, v ktorých sa odsledovala lúhovateľnosť kovov v nasledovných lúhovacích médiach:

- 1M kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- 1M kyselina chlorovodíková (HCl),
- 1M kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ) a
- 1M hydroxid sodný (NaOH).

Ako ďalšie podmienky lúhovania sa zvolili:

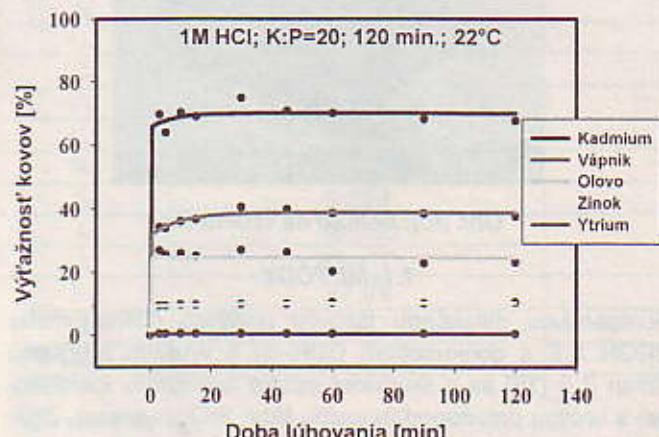
- pomery kvapalnej ku pevnnej fáze (K:P) rovný 20,
- teplota lúhovania 22 °C (teplota okolia), resp. 80 °C a
- rýchlosť miešania - 500 otáčok za minútu.

Množstvo použitého roztoku bolo 400 ml. Doba trvania jednotlivých experimentov bola 10, 60, resp. 120 minút.

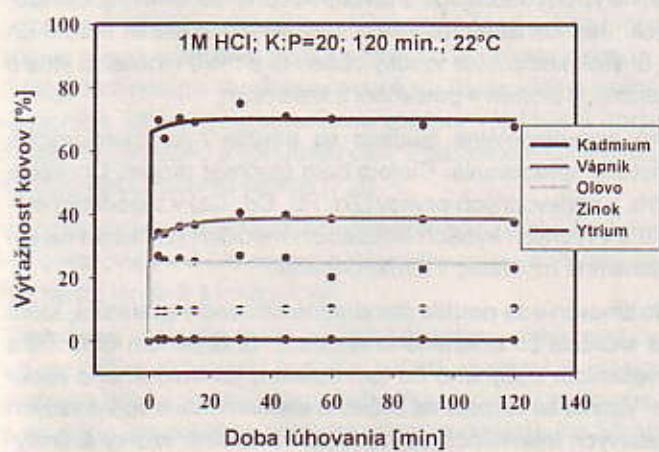
## 2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 2.1. LÚHOVANIE KOVOV Z LUMINOFORU V KYSLÝCH A ZÁSADITÝCH MÉDIÁCH

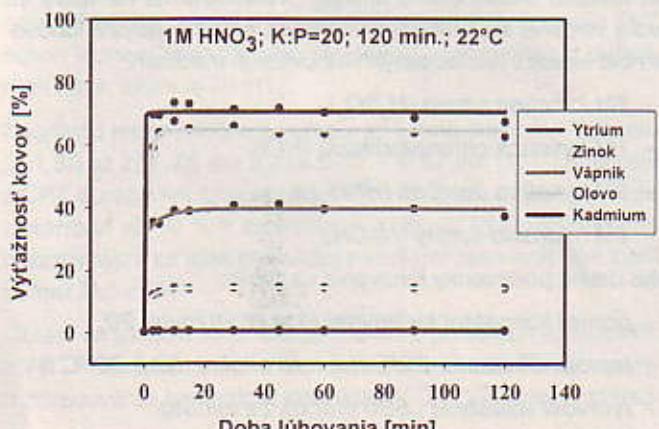
V prvom kroku sa sledovalo správanie sa luminoforu v roztočoch minerálnych kyselin ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ) a NaOH pri teplote okolia. Výsledky lúhovania kovov sú zobrazené na obr. 4 až 7.



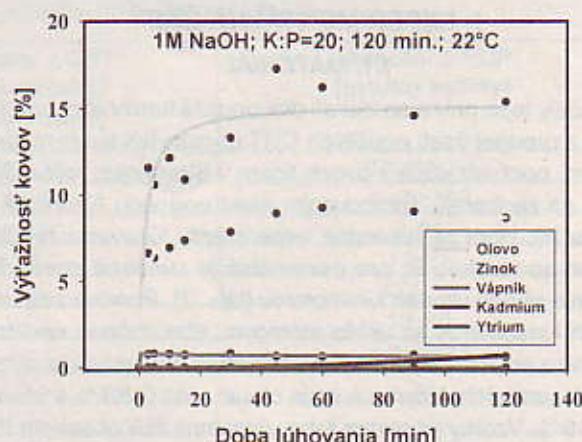
Obr. 4: Závislosť výťažnosti kovov od doby lúhovania v HCl pri teplote okolia



Obr. 5: Závislosť výťažnosti kovov od doby lúhovania v  $H_2SO_4$  pri teplote okolia



Obr. 6: Závislosť výťažnosti kovov od doby lúhovania v  $HNO_3$  pri teplote okolia



Obr. 7: Závislosť výťažnosti kovov od doby lúhovania v NaOH pri teplote okolia

Z obr. 4 až 7 je vidieť, že výťažnosti yttria boli veľmi nízke a dosiahli sa hodnoty maximálne do 1 % po 120 minútach lúhovania bez ohľadu na použité médium. Doba lúhovania nemala vplyv na výťažnosť yttria. Za daných podmienok však dochádzalo k významnému vylúhovaniu kadmia v kyslom prostredí (obr. 4 až 6) napriek nízkej teplote a najvyššia výťažnosť okolo 70 % sa dosiahla v prostredí  $HNO_3$  a HCl.

Z hľadiska vplyvu doby lúhovania možno konštatovať, že doba nemá výrazný vplyv na výťažnosť kadmia a maximálna výťažnosť sa dosiahla už po zhruba piatich minútach. Proces lúhovania je obecne veľmi rýchly aj pri ostatných kovoch, o čom svedčia priebehy kinetických kriviek na obr. 4 až 6.

Naopak, ako je zrejmé z obr. 7, kadmium je v zásaditom médiu za daných podmienok prakticky nelúhovateľné, rovnako ako vápník. Výťažnosti zinoku boli relativne nízke a maximálna výťažnosť sa dosiahla v  $HNO_3$ , a to cca 14 % (obr. 6). Na druhej strane, v  $H_2SO_4$  je pri zinku badateľný istý nárast výťažnosti s dobu (obr. 5), čo dáva perspektívnu pre použitie dlhšej doby lúhovania.

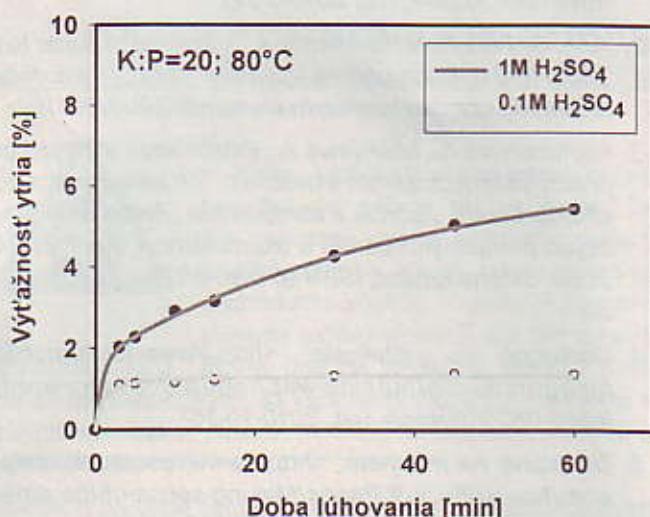
V prostredí NaOH dochádzalo za daných podmienok len k lúhovaniu Zn a Pb (obr. 7). Zinok sa v NaOH lúhoval v menšej miere ako olovo a priebeh lúhovania bol pomalší. Maximálne výťažnosti 8 % Zn a 15 % Pb sa dosiahli až približne po hodine a ďalej sa už s dobu výťažnosť prakticky nemenili.

Zaujímavé je, že v NaOH sa Pb lúhuje len v menšej miere. Vyššia výťažnosť by sa mohla dosiahnuť použitím vyšej koncentrácie NaOH alebo zvýšením teploty lúhovania. Najvyššie výťažnosti olova sa dosiahli v prostredí  $HNO_3$ , a to cca 65 %.

Kedže sa ukázalo, že lúhovanie yttria je za daných podmienok pri teplote okolia neefektívne, ďalšie experimenty sa zamerali už len na správanie sa yttria a zvolila sa vyššia teplota lúhovania 80°C. Ako najvhodnejšie lúhovacie médium sa zvolila kyselina sírová o koncentráciach 0,1M a 1M  $H_2SO_4$ . Ďalšie podmienky lúhovania boli stanovené nasledovne: K:P=20, doba lúhovania 60 minút, rýchlosť miešania 200 otáčok za minútu.

Výťažnosť sa za daných podmienok zvýšila, ale maximálna dosiahnutá výťažnosť yttria po hodine lúhovania predstavovala len

okolo 6 %, hoci z krivky je zrejmá tendencia zvyšovania výtažnosti s dobu lúhovania (obr. 8).



Obr. 8: Závislosť výtažnosti ytria v  $H_2SO_4$  od doby lúhovania pri teplote 80°C

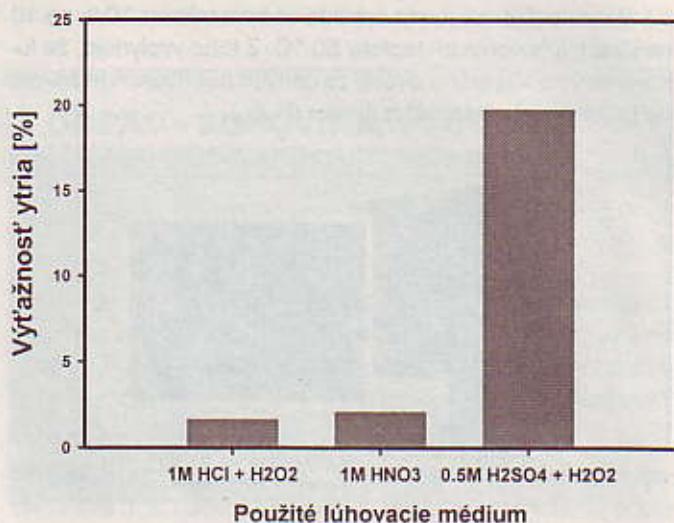
## 2.2. OXIDAČNÉ LÚHOVANIE YTRIA Z LUMINOFORU

Z výsledkov realizovaných experimentov vyplynulo, že ani zvýšenie teploty v prípade kyseliny sirovej nie je postačujúce na účinný prevod ytria do roztoku. V ďalších experimentoch sa preto navrhlo a uskutočnilo oxidačné lúhovanie, a to použitím pridavku 30 %-ného  $H_2O_2$ . Ako lúhovacie médiá pre oxidačné lúhovanie sa zvolili: 1M oxidačná  $HNO_3$ , ďalej 1M HCl a 0,5M  $H_2SO_4$ , ku ktorým sa pridal  $H_2O_2$ .

V prípade neoxidačných kyselin boli podmienky lúhovania nasledovné: K:P=20,5 (k 400 ml kyseliny sa pridal 10 ml 30%-ného  $H_2O_2$ ), teplota 80°C, doba lúhovania 10 minút, rýchlosť miešania 200 otáčok za minútu. Podmienky lúhovania v  $HNO_3$ : K:P=20, 80°C, 10 minút a 200 otáčok za minútu.

Na základe stanovených koncentrácií prvkov v odobratých kvapalných vzorkách po lúhovaní a následných výpočtov výtažnosti sa ukázalo, že prítomnosť oxidačného činidla pri lúhovaní má významný vplyv na výtažnosť ytria. Najvhodnejšou kyselinou pre lúhovanie luminoforu za účelom ziskania ytria za uvedených podmienok je  $H_2SO_4$ , ako je zrejmé z obr. 9. Výtažnosť ytria predstavovala v tomto prípade 19,7 % po 10 minútach.

Aj keď sa však dosiahlo podstatné zvýšenie výtažnosti ytria do roztoku použitím peroxidu vodíka, výtažnosti stále nie sú dostačujúce. V ďalšej práci by preto bolo potrebné zamerať sa na správanie sa ytria a ostatných kovov pri použití iných parametrov a podmienok lúhovania za účelom ziskania vyšších výtažností kovov a následne proces optimalizovať.



Obr. 9: Výtažnosť ytria do roztoku v oxidačných prostredí pri použití rôznych lúhovacích médií (10-ta minúta lúhovania, 10 ml  $H_2O_2$ , 400 ml roztok/20g luminofor B, 80°C)

## ZÁVER

Napriek tomu, že otázka spracovania a recyklácie odpadov s obsahom PVZ (za účelom ich ziskania) sa dostáva stále viac do popredia, stále nie je o danej problematike dostať informácií. Je to tak aj v prípade luminiscenčnej vrstvy z použitých obrazoviek. Tento druh odpadu vo väčšine prípadov končí na skládkach bez možnosti ďalšieho spracovania.

Cieľom práce bolo overiť experimentálne možnosti pre hydrometalurgické spracovanie luminescenčnej vrstvy za účelom následného ziskavania záujmových kovov, ako je ytrium, zinok, olovo, kadmium. Kovy ako ytrium a olovo sa v luminofore nachádzajú s najväčšou pravdepodobnosťou vo forme oxidov (resp. kremičitanov) a zinok a kadmium a časť olova ako sulfidy, čo predpokladá rozdielne správanie sa kovov a rozdielne podmienky na ich vylúhovanie.

V experimentoch s rôznymi lúhovadlami sa ukázalo, že kadmium a olovo sú relativne dobre lúhovateľné v  $HNO_3$ . Olovo je v  $H_2SO_4$  nelúhovateľné, na rozdiel od kadmia, kde sa dosiahla za daných podmienok výtažnosť okolo 65 %. Kadmium je nelúhovateľné v  $NaOH$ , rovnako ako ytrium a vápnik. V  $NaOH$  sa naopak, hoci v menšej miere, lúhovali Pb a Zn. Zinok preukázal obecne nízku mieru lúhovateľnosti v sledovaných médiach a predpokladá lúhovanie v oxidačnom prostredí. Najviac perspektívnym činidlom pre ziskanie ytria do roztoku sa ukázala kyselina sirová, avšak teplota okolia je nedostáčajúca.

Voči ostatným lúhovadlám je ytrium z luminoforu za daných podmienok prakticky inertné. Na druhej strane, aj pri vyššej teplote sa dosiahla len nízka výtažnosť, okolo 6 %, po hodine lúhovania použitím 1 M  $H_2SO_4$ . Vyššie výtažnosti ytria sa dosiahli až aplikáciou oxidačného lúhovania, kedy sa k roztoku  $H_2SO_4$  (0,5 M  $H_2SO_4$ ) pridal 10 ml peroxidu vodíka (~1 obj.

%). Výťažnosť ytria v tomto prípade už bola takmer 20 % po 10 minútach lúhovania pri teplote 80 °C. Z toho vyplynulo, že lúhovanie ytria v kyseline sirovej za daných podmienok je závislé od prítomnosti oxidačného činidla ( $H_2O_2$ ).



V prípade, že by sa pre spracovanie použitého luminoforu výberala kyselina sirová, je možné zamedziť lúhovaniu Pb, ktorý by sa následne koncentroval v tuhom zvyšku. Avšak stále zostáva problémom kadmium a zinok, ktoré sa lúhujú v kyseline sirovej (aj za oxidačných podmienok), s čím treba počítať pri takomto spracovaní a zaoberať sa následne aj otázkou selektívneho odstraňovania/ziskavania týchto kovov z roztoku.

Na základe uvedených výsledkov by bolo možné navrhnúť postup hydrometalurgického spracovania použitého luminoforu v niekoľkých krokoch. V prvom kroku by sa mohlo pri zvýšenej teplote odlúhovať kadmium, následne by prípadom peroxidu vodíka došlo k odlúhovaniu ytria a zinku a v tuhom zvyšku by zostało nakoncentrované olovo a prípadne ostatné nelúhovateľné zložky, čím by sa následná recyklácia a proces spracovania roztokov kovov a tuhých zvyškových koncentrátov významne zjednodušili. Týmto navrhovaným spôsobom spracovania by sa tak mohlo prispieť k maximálnemu, až komplexnému využitiu zložiek použitého luminoforu.

Cieľom tejto práce bolo okrem iného poukázať na komplexnosť problému tohto odpadu a jeho spracovania a recyklácie a zároveň na to, že luminofor v sebe skrýva okrem najlukratívnejšieho prvkua yttrium (resp. ďalších PVZ) aj ďalšie cenné kovy ako zinok, olovo a kadmium, ktorých ziskavaním je možné a účelné sa zaoberať.

Pre budúcnosť je potrebné ďalej podrobnejšie skúmať vplyv ďalších parametrov na lúhovanie kovov z luminoforu, akými sú koncentrácia lúhovacieho média, teplota, K:P, vplyv rýchlosťi miešania, zrnitosti, množstvo pridaného oxidačného činidla, vplyv primesi a pod. Zároveň je potom možné navrhnúť optimálne podmienky na prípadné selektívne lúhovanie alebo selektívne ziskavanie jednotlivých kovov z roztoku, keďže bolo poukázané, že pri hydrometalurgickom spracovaní luminoforu z použitých obrazoviek sa budú v roztoku nachádzať aj ďalšie kovy v závislosti od použitého média a jeho koncentrácie.

### Podákovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

### Literatúra

1. Dostupné na internete: <[http://www.ggg.gl/docs/GGG\\_November08.pdf](http://www.ggg.gl/docs/GGG_November08.pdf)>, [cit. 2010-6-27]
2. King, B.: *Rare Earth Elements: A Beginner's guide* [cit. 2008-10-31]. Dostupné na internete: <<http://www.dailyreckoning.com.au/rare-earth-elements/2008/06/19/>>
3. Kochmanová A., Miškufová A., Petrániková M.: *Význam prvkov vzácnych zemín a možnosti ich získavania z použitých batérií*, Zborník z konferencie „Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, April 21-24, 2009, Sklené teplice, ISBN 978-80-89284-27-6, str.80-89
4. Dostupné na internete: <<http://www.taipanpublishinggroup.com/outside-web/reports/cut-rare-earth-INN-2-082210.html>>, [cit. 2010-10-26]
5. Dostupné na internete: <<http://www.resourceinvestor.com/News/2009/9/Pages/Making-sense-of-the-emerging-rare-earth-mania.aspx>> [cit. 2010-04-08]
6. Tölgessy, J.-Harangozo, M.: *Kam so starými televízormi, počítačmi a monitormi?* In *Enviromagazin* [online], 2005, č. 1 [cit. 2008-03-21]. Dostupné na internete: <<http://www.sazp.sk/slovak/periodika/enviromagazin/enviro2005/enviro1/priloha%201-2005.pdf>>
7. Kochmanová A., Miškufová A.: *Súčasnosť a budúcnosť spracovania vyradených obrazovek a luminoforov: časť I*, Odpady, č. 10, 8.ročník, 2008, 10-15
8. Kochmanová A., Miškufová A.: *Súčasnosť a budúcnosť spracovania vyradených obrazovek a luminoforov: časť II*, Odpady, č. 11, 8.ročník, 2008, 15-20
9. *Elektro Recycling: Praktické poznatky zo spracovania elektroodpadu s obsahom nebezpečných látok* [cit. 2008-12-10]. Dostupné na internete: <<http://www.sazp.sk/pdf/COH/elektrorec.pdf>>
10. Dostupné na: <<http://www.zdruzeniepcola.org/view.php?cisloclanku=2010032901>>, [cit. 2010-10-29]
11. Gruber V.: *Jak vylákat prvky z luminoforu*, Zpravodaj 1/2009, Dostupné na: <[http://www.ceskahlava.cz/2009/Zpravodaj\\_VAM\\_1\\_09.pdf](http://www.ceskahlava.cz/2009/Zpravodaj_VAM_1_09.pdf)>, [cit. 2010-11-10]
12. Dostupné na internete: <<http://www.miningnorth.com/docs/Denver-presentation.pdf>> [cit. 2009-3-3]
13. Gruber V.: *Recovery of Yttrium and Europium from Waste Luminophors from Spent CRT Displays*. Pollutec 2008, Workshop Proceedings, pp. 1-3, Lyon, France, 02-05, December 2008
14. Kizlink, J. et. al.: *Možnosti recyklace luminoforu z obrazovek* [cit. 2010-04-15]. Dostupné na internete: <[http://odpady.ihned.cz/c4-10066120-12677230-E00000\\_d-moznosti-recyklace-luminoforu-z-obrazovek](http://odpady.ihned.cz/c4-10066120-12677230-E00000_d-moznosti-recyklace-luminoforu-z-obrazovek)>
15. Havlík T., Škrabian M., Petričko F.: *Automatic qualitative powder diffraction phase analysis: System Rifran 2.0*, Ceramics-Silikáty, 3, 37, 1993, 127-135