

NMC spol. s r.o., Slovakia
Conference Coordinator

Enviro-management 2012

9. – 11. October, 2012

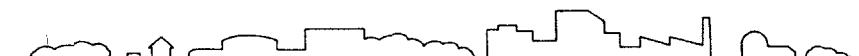
**Hotel Patria
Štrbské Pleso, Slovakia**

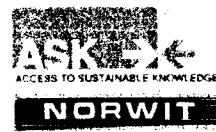
Waste Management Projects Across Europe



**The proceedings of
the 6th annual international experts' conference**

**Zborník prednášok
6. ročníka medzinárodnej odbornej konferencie**


MUNICIPAL WASTE EUROPE
– promoting public responsibility for waste


**ASK
NORWIT**
ACCESS TO SUSTAINABLE KNOWLEDGE


Emerald

Content / Obsah

Project of Separated Waste Collection in the Association of Villages

Projekt separovaného zberu odpadu v združení obcí

Ing. Anna Báreková, PhD.

Slovak University of Agriculture in Nitra. Horticulture and LandscapeEngineering Faculty, Nitra, Slovakia

doc. Ing. Štefan Sklenár, CSc.

ENVI-GEOS Nitra, s.r.o., Lužianky, Slovakia

doc. Ing. Vilim Bárek, CSc.

Slovak University of Agriculture in Nitra. Horticulture and LandscapeEngineering Faculty, Nitra, Slovakia I

From waste to resource, from linear to circular economy

Christof Delatter

Association of Flemish Cities and Municipalities (VVSG vzw), Brussel, Belgium II

End of Waste Quality Protocols: A practical UK approach to establishing end of waste criteria and stimulating new markets for recycling and reuse

Margaret Doherty

European Pathway to Zero Waste (EPOW), Environment Agency, Reading, United Kingdom III

Wastes with Value Added

Odpady s pridanou hodnotou.

Ing. Marek Hrabčák

Geosofting, s.r.o. , Prešov, Slovakia..... IV

Environmental aspects of the communal waste management of some selected Slovak towns

Ekonomicke aspekty komunálneho odpadového hospodárstva vybraných slovenských miest

RNDr. Miroslav Rusko PhD.

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology in Trnava, Institute of Safety and Environmental Engineering, Trnava, Slovakia

Ing. Marek Hrabčák

Geosofting, s.r.o. , Prešov, Slovakia..... V

Slovak Recycling Fund

Recyklačný fond

Ing. Ján Liška

Recycling Fund (Recyklačný fond), Bratislava, Slovakia VI

Life Cycle Assessment for Thermic Treatments of Organic Industrial Waste

Dr.-Ing. Viktoria Mannheim, Ing. István Bodnár

Department of Chemical Machinery, University of Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, Hungary VII

Composting everywhere. How to reduce the collection of waste by composting everywhere: "from the smallest villages to the bottom of buildings"

Eng. Hubert Martin

SYDOM du Jura, Lons le Saunier, France VIII

The methods for material recycling of municipal solid waste components

Možnosti a postupy materiálovej recyklácie zložiek komunálneho odpadu

doc. Ing. Andrea Miškufová, PhD., prof. Ing. Tomáš Havlik, DrSc., Ing. Zita Takáčová, Ing. Dušan Oráč, PhD., Ing. Martina Petrániková, PhD.

Technical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Košice, Slovakia..... IX

Regional Waste Reduction 70%: Municipal Waste Consultants in Austria. Creating Economic Growth with Public Labour Market Investment in Human Resources

Matthias Neitsch

Austrian Federation of Environment & Waste Consultants & ARGE Abfallvermeidung, Graz, Austria..... X

Preparation for Re-Use: Regional Network Cooperation Model in Austria

Matthias Neitsch

RapaNet – Re-Use & Repair Network Austria: Association for resource protection and employment in environmental services. Wien, Austria..... XI

Commodity Markets for Waste Materials

Carl Nichols, Elaine Charlesworth

Waste & Resources Action Programme (WRAP) on Behalf of European Pathway To Zero Waste (EPOW). Oxon, United Kingdom..... XII

The informal sector in waste management and it's contribution to Re-Use in Central Europe

Dipl.-Ing. Gudrun Obersteiner, R. Linzner, A. Pertl, S. Scherhauser, E. Schmied

Institute of Waste Management, University of Natural Resources and Life Sciences. BOKU Vienna, Wien, Austria XIII

Landfill Mining: Excavating and Sorting Waste for Recycling and Incineration with Energy Recovery - Gerringe Landfill

René Møller Rosendal

RenoSam, Copenhagen V, Denmark XIV

BOMAG refuse compactor - effective waste compaction tool on landfill sites.

Kompaktor komunálneho odpadu BOMAG - efektívny nástroj hutnenia odpadu na skládkach.

Ing. Richard Schovanec

Norwit Slovakia spol. s r.o., Poprad, Slovakia XV

How to design a proper waste tariff ? The 10 Commandments of Fee Making

Dipl.-Ing. Martin Steiner

TBU Environmental Engineering Consultants, Technisches Büro für Umweltschutz Ges.m.b.H, Innsbruck, Austria XVI

Waste Management in Belarus: Laws and Experiences

Prof. Siarhei Zenchanka Ph.D

Minsk Branch of Moscow State University of Economics, Statistics and Informatics, Minsk, Belarus..... XVII

*Proceedings of 6th annual international experts' conference
Enviro-management 2012
9. – 11. October, 2012*

Názov:	Enviro-management 2012
Druh publikácie:	Zborník prednášok
Vydavateľ:	NMC spol. s r.o., Žilina
Náklad:	40 výtlačkov
Rozsah:	201 strán
Vydanie:	prvé
Druh tlače:	offset

Všetky práva vyhradené.

Písomná, elektronická alebo iná reprodukcia, kopírovanie, šírenie alebo distribúcia publikácie ako aj jednotlivých častí publikácie je možná výhradne s výslovným súhlasom autora a vydavateľa publikácie.
© NMC spol. s r.o.

Texty neprešli jazykovou úpravou.

The methods for material recycling of municipal solid waste components

Možnosti a postupy materiálovej recyklácie zložiek komunálneho odpadu

doc. Ing. Andrea Miškufová, PhD.
associate professor

prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.
Ing. Zita Takáčová
Ing. Dušan Oráč, PhD.
Ing. Martina Petrániková, PhD.

Technical University of Košice
Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment
(Technická Univerzita v Košiciach)
(Hutnická fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov)
Letná 9
042 00 Košice

Phone: +421-55-602 2400
Fax: +421 -55-602 2428
E-mail: andrea.miskufova@tuke.sk
URL: www.censo.sk, www.tuke.sk/hf-knkaso

Abstract

Waste utilization and recycling represents nowadays in the light of waste hierarchy the general priority in the environmental strategies and ideas of sustainable development not only in EU, but also in other countries of the world. The prevention, waste minimization and application of production methods which produces reduced amount of waste, eco-design of product of consumption etc. are nowadays mostly highlighted. The waste should be considered not as a waste but as a raw material. Due to permanent legislative pressure (Directive 2008/98/ES) on more effective material valorization of wastes, energy saving as well as shortage of raw materials it is demanding permanently looking for the new efficient solutions in waste recycling in order to close overall material loop. This contribution in the first stage tries to give a view to the present situation in material recycling of selected commodities of municipal solid waste in Slovakia. Moreover, in the second stage the potential for development of new methods and techniques for better valorization and recovery of strategic metals and components from secondary raw materials at the Department of Non-Ferrous Metals and Waste treatment, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice will be discussed. The examples and achieved results from experimental and pilot research (projects) in the field of municipal solid waste material analysis, recovery of metals from spent electric and electronic equipments (rare earth elements) and from spent portable batteries and accumulators will be also given.

Keywords: municipal solid waste, recycling, metals recovery, electronic scrap, REE, spent portable batteries

Abstrakt

Opäťovné použitie odpadov a materiálová recyklácia sú v súčasnosti aj v súlade s hierarchiou odpadového hospodárstva prioritou číslo jeden nielen v krajinách EÚ. Zároveň sa do popredia dostáva aj prevencia a minimalizácia tvorby odpadov rozvojom technológií šetriacich suroviny a životné prostredie, eko-dizajnom výrobkov dennej spotreby, rozširovaním spoluzodpovednosti za tvorbu a recykláciu odpadov, pohľad na výrobky v ich celom životnom cykle a pod. Odpad by mal byť v prvom rade druhotnou surovinou. Vzhľadom na permanentný legislatívny tlak (Smernica 2008/98/ES) v oblasti materiálovej recyklácie odpadov, s ohľadom na šetrenie zdrojov energie a stále sa zmenšujúce zásoby kovov (napr. odhadované globálne zásoby zinku v súčasných náleziskach sú na zhruba 15 rokov), je nevyhnutné hľadať efektívne technológie a nové riešenia pre recykláciu odpadov a druhotných surovín v uzavretom cykle. Tento príspevok v prvom kroku pojedná o súčasnej situácii v materiálovej recyklácii vybraných zložiek komunálneho odpadu na Slovensku a výsledkoch projektu zameraného na analýzu materiálového zloženia komunálneho odpadu. V druhej časti budú diskutované na konkrétnych príkladoch výsledky výskumu a vývoja nových metód na materiálové zhodnotenie a získavanie strategických kovov z odpadov elektrických a elektronických zariadení a prenosných batérií a akumulátorov.

Kľúčové slová: komunálny odpad, recyklácia, získavanie kovov, elektroodpad, prenosné batérie

Úvod

Vzhľadom na súčasný stav a vývoj v globálnom meradle, je potrebné zmeniť aj náš pohľad na "odpad". Legislatívny tlak v oblasti efektívneho nakladania s odpadmi je len priamym následkom vývoja spoločnosti a rozumného uvažovania. Keď si uvedomíme obmedzené zásoby surovín, je len logické, že by sme sa mali pozrieť ako ich čo najviac účelne využiť a šetrne vracať do kolobehu. Plýtvanie na jednej strane vedie zákonite k následnému akútнемu nedostatku. Recyklácia (kolobeh) nie je ničím novým v prírode, v podstate je na nej postavená. Odpadové látky, produkované v prírode sa nehromadia a sú automaticky zdrojom a surovinou pre ďalšie zložky životného prostredia. Sústavné narušanie rovnováhy neprimeranými zásahmi do prírody ľudskými aktivitami môže spôsobiť kolaps a príroda nebude stačiť aplikovať svoj samoliečiaci mechanizmus. Keďže človek je takisto súčasťou prírody, porušenie ekologickej rovnováhy na neho tiež vplýva negatívne.

Najnovšia legislatíva v odpadovom hospodárstve (Smernica 2008/98/ES) je teda len jedným z nástrojov efektívnejšieho nakladania s odpadmi s preferenciou materiálovej recyklácie odpadov. Smeruje tiež k tomu, že odpad by mal byť v prvom rade druhotnou surovinou. Alarmujúcim fenoménom v tomto smere sú stále sa zmenšujúce zásoby kovov. Súčasný kvalifikovaný odhad primárnych zásob v celosvetovom meradle hovorí, že overené zásoby cínu sú iba na približne 17 rokov, olova na 13 rokov, zinku na 15 rokov a pod [1]. Podľa prieskumu nevyhnutných potrieb pre rozvoj Európy dostupnosť surovín a závislosť EÚ od dovozu minerálov alebo strategických surovín a kovov sa stáva klíčovou. Krajiny EÚ podľa [2] vo veľkej miere závisia od dovozu surovín, keďže ich domáca výroba predstavuje iba 3 % celosvetovej výroby. Za posledné roky klesá dovoz neželezných a ušľachtilejších kovov do EÚ, zatiaľ čo vývoz sa zvyšuje. Výsledkom je ich nedostatok a zvyšovanie cien, pričom sa jedná o kovy, používané v špičkových technológiách, tzv. high-tech kovy, akými sú aj kobalt, platina, kovy vzácných zemín a titán. Aj napriek tomu, že často sú potrebné len malé množstvá týchto kovov, majú čoraz väčší význam pre rozvoj technologicky náročných výrobkov. Bez spomínaných high-tech kovov podľa tohto zdroja nebude EÚ schopná riadiť prechod na udržateľnú výrobu a ekologické výrobky. Ďalším problémom tiež je, že na recykláciu nie je možné použiť univerzálnu technológiu vzhľadom na rôznorodosť druhotných surovín. Je preto nevyhnutné hľadať efektívne technológie a nové riešenia pre recykláciu odpadov a druhotných surovín v uzavretom cykle. Výber najvhodnejšej metódy nakladania s odpadom a technológie spracovania v danej krajine však často v konečnom dôsledku závisí významne od lokálnych podmienok ako sú prepravné vzdialenosť, systém zberu, logistika, trh získaných produktov, legislatíva a pod. V niektorých krajinách sa napríklad vyžaduje v prvom rade využitie energetickej hodnoty odpadov alebo je zber a recyklácia ovplyvnená kultúrnymi zvyklosťami. Na druhej strane vo viacerých krajinách neexistuje funkčná infraštruktúra pre účelný manažment odpadov a skládkovanie je často jedinou alternatívou [3-5].

Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov (KNKaSO) patrí k pracoviskám Huteckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach (HF TUKE), ktoré sa intenzívne venujú spracovaniu odpadov a druhotných surovín a hľadaniu nových možností nakladania s odpadmi. Katedra má v rámci štúdia vo všetkých troch

stupňoch vysokoškolského vzdelávania akreditovaný odbor Environmentálne inžinierstvo so študijným programom Spracovanie a recyklácia odpadov. Vo vedecko-výskumnnej rovine sa venuje najmä vývoju metód zameraných na materiálové zhodnocovanie najmä kovonosných odpadov a jednak problematike priemyselných odpadov aj komunálnych odpadov. Svoje činnosti realizuje aj vo vybudovanom "Centre spracovania odpadov" na TUKE, ktoré bolo ocenené cenou Odpadového hospodárstva „Zlatý Mravec“ za rok 2007 v kategórii Inovatívne riešenia [6]. V širokom spektre činností realizuje aj domáce a medzinárodné projekty, hospodársku a výskumnú činnosť v danej oblasti v spolupráci so zahraničnými univerzitami a spoločnosťami najmä v Taliansku, Fínsku, Nemecku, Poľsku, Nórsku, Brazílii a ďalších. Medzi príklady projektov riešených z oblasti komunálneho odpadu za posledné obdobie patria najmä "Metodológia odberu vzoriek komunálneho odpadu v meste Košice a analýza jeho zloženia", projekt Centra excelentnosti získavania a spracovania zemských zdrojov v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017 a projekt podporený grantovou agentúrou VEGA MŠ SR 1/0087/08 "Komplexné spracovanie prvotných a druhotných surovín z cieľom získania využiteľných zložiek, najmä neželezných kovov".

Cieľom práce je poukázať na dosiahnuté výsledky vybraných projektov výskumu a možnosti materiálovej recyklácie zložiek komunálneho odpadu ako elektronického odpadu a použitých prenosných batérii a akumulátorov.

Analýza materiálového zloženia tuhého komunálneho odpadu

Projekt bol realizovaný na Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov, Huteckej Fakulty, Technickej Univerzity v Košiciach v spolupráci magistrátom mesta Košice, spoločnosťou Kosit,a.s. a NATUR-PACK,a.s. Vznikol na základe potreby dôkladne poznáť a definovať zložky zmesového komunálneho odpadu (ZKO) a najmä kvôli:

- dlhodobej absencii relevantných objektívnych údajov o analýze zmesového komunálneho odpadu;
- novým možnostiam nakladania so zmesovým komunálnym odpadom, vyplývajúce z vývoja európskych a slovenských normatív;
- kvalitatívnym a kvantitatívnym zmenám zloženia zmesového komunálneho odpadu vplyvom vývoja ekonomickej a spoločenskej situácie.

V dôsledku týchto skutočností sa zrealizovala analýza materiálového zloženia zmesového komunálneho odpadu z oblasti územia mesta Košice. Na Slovensku je najobvyklejším spôsobom zneškodňovania odpadov skládkovanie, ale keďže aj slovenská legislatíva je povinná prispôsobiť sa legislatíve Európskej únie, aj na Slovensku sa čoraz viac začína presadzovať separovaný zber odpadov a ich následné zhodnocovanie. Mimoriadne dôležitým faktorom je zloženie zmesového komunálneho odpadu, čiže podiel jednotlivých zložiek v nevyseparovanom zmesovom komunálnom odpade. Podľa zistených údajov možno následne predpokladať nevyseparovaného zberu jednotlivých druhov odpadov v danej obci. Tiež je dôležité definovať aj zloženie úroveň separovaného zberu jednotlivých druhov odpadov v danej obci. Tiež je dôležité definovať aj zloženie ostatných prúdov komunálneho odpadu, okrem separovane zbieraných frakcií aj veľkoobjemný odpad, odpad zo záhrad a pod.

Na tomto základe sa už koncom deväťdesiatych rokov minulého storočia začali objavovať prvé materiálové analýzy komunálneho odpadu, prípadne zmesového komunálneho odpadu na Slovensku. Porovnaním a analýzou získaných výsledkov z hľadiska časového postupu, ako aj z hľadiska plošného sa ukázalo, že dosiahnuté výsledky majú malú výpovednú hodnotu a sú len málo použiteľné. Dôvody, ktoré indikujú tento stav sú napríklad, nejednotná metodika analýzy, nejednotný systém odberu a prípravy vzoriek, rôzna sociálna štruktúra analyzovanej populácie, rôzne množstvá a typy kontajnerov na odpad zo zberných miest, veľmi rýchly vývoj výroby a následne ponuky výrobkov na trhu, čo kvalitatívne a kvantitatívne ovplyvňuje komunálny odpad; nárast povedomia a disciplíny obyvateľstva v oblasti nakladania s komunálnym odpadom a ďalšie. Úspešnosť separovaného zberu je v súčasnosti premenlivá a závisí od nastavených kritérií v jednotlivých lokalitách. Kapacity na recykláciu druhotných surovín sú na Slovensku postačujúce avšak slabým miestom je práve optimálny spôsob separovaného zberu.

Pre navrhnutie efektívneho systému separovaného zberu je nevyhnutné vedieť reálne zloženie komunálneho odpadu, z ktorého potom možno navrhnuť a materiálne zabezpečiť harmonogram a systém zvozu a spracovateľské kapacity. Významnými zložkami komunálneho odpadu ako aj zmesového komunálneho odpadu sú biologicky rozložiteľný odpad a zložky s energetickou hodnotou. Tieto by mali byť, podobne ako zložky určené pre materiálovú recykláciu, oddelené a zhodnotené za účelom využitia ich biologických vlastností (napr.

kompost), resp. ich energetické zhodnotenie. Z údajov z roku 2007 vyplýva, že KO na Slovensku tvorí približne 70 % zmesového KO, 7 % separovaných zložiek KO a 12 % rôzneho aj veľko-objemového odpadu [7].

Neodmysliteľnou súčasťou vyššie spomenutých úvah je materiálová recyklácia zmesového komunálneho odpadu v každej lokalite. Kvantitatívne a kvalitatívne charakteristiky komunálneho, teda aj zmesového komunálneho odpadu sa vykonávajú za účelom optimálneho nakladania s týmto odpadom a obzvlášť dôležité sú pri nastavení parametrov separovaného zberu, intervalov zvozu, spracovania biologicky rozložiteľného odpadu (BRO) a pod. Pre správnu analýzu odpadu je potrebné zvoliť vhodnú metodiku odberu vzoriek, pretože nie je možné analyzovať celé vzniknuté množstvo odpadu v skúmanej oblasti. Odoberaná vzorka musí byť reprezentatívna pre celú lokalitu. Vlastná analýza sa vykonáva väčšinou mechanickým spôsobom (ručným triedením, preosievaním), pričom sa určí percentuálne zastúpenie jednotlivých materiálov v odpade. Je možné tiež určovať iné fyzikálne a chemické charakteristiky komunálneho odpadu, napr. výhrevnosť, vlhkosť, obsah ľažkých kovov vo frakciách a pod.

Pre analýzu zloženia a množstva komunálneho odpadu je v súčasnosti už vyvinutých viacerých metód, neexistuje však univerzálna metóda pre každú oblasť, resp. krajinu. Pri analýzach sa zohľadňujú miestne podmienky a špecifika, keďže zloženie komunálneho odpadu závisí od rôznych faktorov. Existujú metodiky analýzy ako napr. SWA-Tool (Solid Waste Analysis – Tool) vyvinutá v rámci projektu 5.rámcového programu EÚ, ModecomTM vyvinutá vo Francúzsku, metóda ASTM D5231 – 92 predstavujúca štandardnú testovaciu metódu na určenie materiálového zloženia tuhého KO, ďalej metodiky vyvinuté v Holandsku, Švajčiarsku a Veľkej Británii [8]. Analýza skladby komunálneho odpadu je v prvom rade analýzou zloženia zmesového komunálneho odpadu, ale pre celkový rozbor komunálneho odpadu je potrebné analyzovať aj separované zbierané prúdy odpadov, veľkorozmerný odpad, odpad zo záhrad a parkov, pričom výsledky jednotlivých analýz sa pre celkovú analýzu sčítavajú. Dostupné údaje o zložení zmesového komunálneho odpadu (katalógové číslo 20 0301) sa rôznia, mnohokrát nie je jasné, či jednotlivé zložky komunálneho odpadu sú zložky separovaného zberu alebo sú súčasťou zmesového komunálneho odpadu. V mnohých prípadoch sa jedná o údaje staršie ako 10 rokov, čo je nedostatočné. O tom, že problematika analýzy materiálového zloženia komunálneho odpadu je vysoko aktuálnou tému a začína v spoločnosti rezonovať, svedčí v poslednom období zvyšujúce sa množstvo realizovaných štúdií. V Bratislave bola v rokoch 2007-2009 realizovaná výskumná štúdia zloženia a výhrevnosti zmesového komunálneho odpadu, kde bola vypracovaná metodika na mieru tamojším podmienkam [9].

V Košickom kraji zabezpečuje nakladanie a spracovanie komunálneho odpadu spoločnosť Kosit, a.s., ktorá od roku 2001 prevádzkuje Spaľovňu odpadov - TERMOVALORIZÁTOR. Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2008/98/ES z 19. novembra 2008 definuje, kedy je spaľovanie tuhého komunálneho odpadu energeticky účinné a možno ho považovať za zhodnocovanie a nie zneškodenie. Toto opatrenie by malo viesť ku zefektívneniu spaľovania odpadov a jeho energetickému využitiu, čo sa dá v našich podmienkach dosiahnuť tak, že teplo vznikajúce pri spaľovaní sa využije aj na výrobu elektrickej energie. Z tohto dôvodu košická spaľovňa odpadov realizuje modernizáciu a rekonštrukciu spaľovacej linky, ktorá plne vyhovuje kritériám EÚ.

Projekt analýzy zloženia KO bol založený na metodike SWA-Tool, ktorá sa prispôsobila na aktuálne podmienky. Plánovanie odberu vzoriek komunálneho odpadu (KO) v podstate závisí od tých istých faktorov ako zloženie komunálneho odpadu: od ročných období, typu zástavby, sociálno- ekonomickej vplyvov atď. Celková analýza sa realizovala v 4 kampaniach (jar, leto, jeseň a zima) po päť za sebou nasledujúcich dní a vybrali sa tri reprezentatívne lokality rodinných domov, sídliskovej zástavby a zmiešanej zástavby. V každej kampani sa roztriedilo 9 vzoriek o objeme 1 m³. Zhотовil sa protokol pre analýzu KO, ktorý zahrňal okrem základných údajov 12 triedených kategórií ako sklo, papier, plast, kov, VKM, textil, drevo, BRO, NO a iné s ďalšími podkategóriami (obalové sklo a iné a pod.). Vzorky sa podrobili manuálnemu triedeniu do materiálových skupín – vopred určených zložiek. Vzorky odpadu sa odvážili, podrobili sitovaniu cez sitá 40 a 10 mm. Frakcia odpadu nad 40 mm sa úplne roztriedila; frakcia pod 40 mm sa podrobila sitovaniu, frakcia 10-40 mm sa úplne roztriedila a frakcia pod 10 mm sa netriedila a označila sa ako jemný odpad. Okrem toho sa stanovila tiež vlhkosť odpadu.

Celkové výsledky analýzy zloženia zmesového komunálneho odpadu ukázali, že najväčší podiel 48.64% z celkového množstva zmesového komunálneho odpadu má v každom ročnom období BRO, a to s výraznejšie vyšším podielom v domovej zástavbe ako v sídliskovej. Ako je zrejmé, separovaný zber BRO a tiež preferencia domáceho a lokálneho kompostovania by významne znížili objem zmesového komunálneho odpadu. Druhý najväčší podiel v ZKO mal v priemerných celkových výsledkoch odpadový papier, pričom najväčšie zastúpenie mali noviny a časopisy približne v rovnakom zastúpení. Iný ako obalový papier, čo boli najmä zošity a pod. mal

najmenší podiel (7.6 %). Treťou komoditou v najväčšom zastúpení boli plasty a najväčšie zastúpenie v sekcii plasty mali prekvapivo fólie, okolo 7 %. Tieto tri komodity predstavujú významný podiel tuhého zmesového KO. Treba pripomenúť, že sa jedná o hmotnostné podiely, pretože na pohľad sú najviac v odpade zastúpené plasty (hlavne plastové fólie), ktoré ale majú nízku hmotnosť pri relatívne veľkom objeme, a preto v celkovej analýze majú až tretí najväčší podiel. Ďalšie zložky odpadov sú zastúpené iba minoritne, a to sklo, kovy, inertný odpad, VKM (viacvrstvové kombinované materiály) a drevo. 100 % skleneného odpadu pochádzalo z obalov - z rôznych sklenených fliaš od alkoholu, od potravinárskych výrobkov, flakónov od voňaviek a pod. Za zmienku stojí výraznejší podiel textilu v odpade. Je to komodita, na ktorú neexistuje v súčasnosti v Košickom regióne separovaný zber. Jemný odpad, čo je zložka, do ktorej patrí všetok odpad pod 1 cm, má priemerný podiel približne 6 %. Nutnosť existencie zložky vyplynula z použitého triediaceho postupu. Po materiálovej stránke sa jednalo hlavne o BRO a zmes pôdy, inertu a iných drobných odpadkov. Odpad z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) prekvapivo predstavoval v priemerných výsledkoch veľmi nízky podiel spolu s nebezpečným odpadom (napr. lieky) a prenosnými batériami a akumulátormi. Vlhkosť odpadu bola priemerne 27 %. Na základe výsledkov je možné povedať, že bolo by vhodné a účelné zvážiť a ekonomicky analyzovať možnosť separovaného zberu biologicky rozložiteľného odpadu. Problematické je množstvo fólií (tašiek), ktoré je neúmerne vysoké. Bolo by tiež vhodné zvážiť a ekonomicky analyzovať možnosť separovaného zberu textilií a hľadať ďalšie možnosti vyseparovania jednotlivých druhov plastov, najmä polypropylénu, drogistickeho a/alebo tvrdého plastu [8,10].

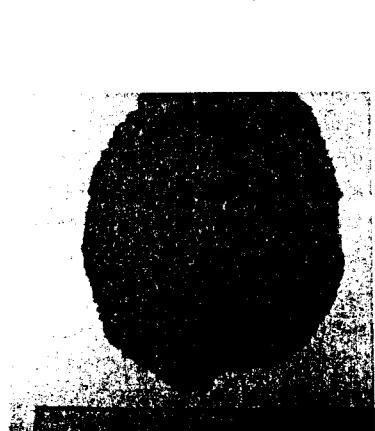
Spracovanie a recyklácia zložiek elektronického odpadu

Vzhľadom na enormný nárast odpadu z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) sa postupne stáva nevyhnutnosťou tento odpad efektívne spracovať jednak z hľadiska nebezpečnosti tohto odpadu, ako aj z hľadiska obsahu cenných zložiek v ňom obsiahnutých. Toto odvetvie patrí v súčasnosti k najrýchlejšie sa rozvíjajúcim, čím vlastne nútí spotrebiteľov k častej obmene zariadení. Na zvyšovanie množstva tohto odpadu vplýva aj skutočnosť, že oprava pokazeného zariadenia prestáva byť zaujímavá a jednoduchšia a výhodnejšia je kúpa nového. Jedným z dôvodov, prečo je potrebné sa týmto odpadom zaoberať, je jeho množstvo. V Európskej únii vznikne ročne 6.5 – 7.5 mil. ton tohto odpadu a vo svete od 20 do 50 mil. ton. Ďalším dôvodom je obsah neželezných kovov (Cu, Sn, Au, Ag, prvky vzácnych zemín) a obsah látok, ktoré majú nebezpečný charakter (ťažké kovy, toxické organické látky) [11].

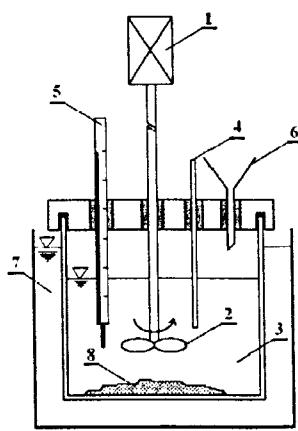
Jednými z riešených oblastí v rámci realizácie projektov spracovania OEEZ na KNKaSO a CENSO boli okrem dosiek plošných spojov aj luminofory z použitých obrazoviek. Problematika vzniku, zberu a spracovania odpadov je stále aktuálnejšia, odpady s obsahom prvkov vzácnych zemín (PVZ) nevynímajúc. Dopyt po týchto kovoch začína prevyšovať ponuku, čo nepochybne prispieva k tlaku na skúmanie možností spracovania odpadu s obsahom PVZ. Svetová spotreba PVZ v oxidickej forme v roku 2008 bola napríklad 135 000 t, čo predstavuje ročný nárast (za posledných 10-15 rokov) o asi 8-12% [12]. K dôležitým sekundárnym zdrojom PVZ patria niektoré typy použitých batérií, magnety, katalyzátory, zlatiny, fluorescenčné lampy, rôzne typy obrazoviek a ďalšie. Použité obrazovky tvoria približne 12 % z OEEZ. Obrazovky obsahujú PVZ v luminiscenčnej vrstve, pričom tento odpad je zaradený medzi nebezpečné odpady kvôli obsahu ťažkých kovov [13-15]. Aj keď na spracovanie použitých obrazoviek, ako jedného druhu elektronického odpadu, v súčasnosti existuje niekoľko technológií, recyklácie luminescenčnej vrstvy sa venuje málo pozornosti. Luminiscenčná vrstva patrí k najtoxickejším súčasťiam obrazovky (CRT – cathode ray tube, PDP – plasma panel display), avšak luminofor obsahuje využiteľné zložky (najmä európium, ytrium a iné PVZ, zinok), pričom niektoré z nich patria medzi nebezpečné (kadmium, ortút, olovo a pod.). Tento odpad sa zväčša zneškodňuje bez toho, aby sa využili jednotlivé zložky obsiahnuté v danom odpade. Princíp technológie recyklácie použitých obrazoviek a najmä klasických katódových obrazoviek (CRT) spočíva v oddelení obrazoviek na tienidlovú a kónusovú časť a odstránení luminoforu suchou alebo mokrou cestou. V súčasnosti sú v prevádzke na Slovensku štyri linky na delenie obrazoviek, v ČR sedem a pre porovnanie v Poľsku napríklad jedna. 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 [16]. 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 a nehovoriac o deficitnom kove ako je Zn. Cena kovového ytria sa pohybuje podľa Metal Pages [17] okolo 160 USD za kg (cena oxidu ytria je 100 USD/kg), európia 3800 USD/kg a cena zinku podľa LME (London Metal Exchange) 1.97 USD/kg [18]. Luminofor z CRT obrazoviek obsahuje najmä zinok a síru a môže

obsahovať až 10 % Y a okolo 1.5 % Eu. V PDP (plazmových obrazovkách) sa však nachádza napríklad osemkrát viac luminoforu ako v CRT. Oblast recyklácie luminoforov nielen z použitých obrazoviek (CRT, PDP) čaká stále na riešenie, hoci existujú isté snahy o spracovanie luminoforu napríklad v ČR. Ústav chemických procesov Akadémie vied ČR sa pričinil o vývoj metódy na získavanie lantanoidov z luminoforov použitím kvapalinovej extrakcie a v spolupráci so spoločnosťou Safina, a.s. sa realizujú poloprevádzkové experimenty s možnosťou spracovania luminoforov z použitých obrazoviek pravdepodobne v blízkej budúcnosti [16,19]. Na zvýšenie podielu materiálového využitia spomínaných odpadov je však potrebné zabezpečiť aj dostatočne efektívny zber odpadov a následne vhodné podmienky na ich spracovanie.

Jedným z cieľov spomínaných projektov bolo preštudovať možnosti spracovania luminiscenčnej vrstvy z použitých obrazoviek. Prach z luminoforu je jemnozrnný materiál o zrnitosti rádovo niekoľko desiatok μm , preto je najvhodnejšou alternatívou pre získanie kovového potenciálu práve hydrometallurgický spôsob spracovania. Hydrometallurgický spôsob je založený na využití pôsobenia vodných spravidla kyslých alebo zásaditých roztokov na materiál s obsahom kovov a následný prevod kovu/kovov do roztoku prostredníctvom chemických reakcií. Kovy, ktoré je zaujímavé získať z luminoforu sú najmä zinok, yttrium, európium a v menšej miere aj nikel. Okrem toho je prítomné vo vyššej koncentrácií aj olovo, kadmium, síra v sulfidickej forme, kremík, vápnik, ktoré je treba zobrať do úvahy, nakoľko budú ovplyvňovať proces spracovania. O extrakcii a obecne selektívnom získavaní lantanoidov existujú práce a sú známe postupy, ale chýbajú informácie a práce zamerané na možnosti a špecifická hydrometallurgického spracovania a konkrétnie – lúhovania luminoforov. Prakticky chýbajú informácie o reálnom zložení použitých obrazoviek a v akej podobe sa napr. aj PVZ nachádzajú. Predmetom experimentálneho výskumu bola charakterizácia a lúhovanie luminoforu z použitých z katódových obrazoviek (CRT) a štúdium správania sa ytria a sprievodných kovov (Zn, Pb, Cd) v kyslých roztokoch. Použitý luminofor (obr.1a) obsahoval 6.4 % Zn, 4.05 % Y, 8.7 Pb, 9.74 S, 20.6 % SiO₂. Z mineralogického hľadiska sa identifikovali pomocou rtg difrakčnej kvalitatívnej fázovej analýzy fázy ako Y₂O₃, SiO₂, PbO, ZnS, CdS (obr.1c). Zrnitosť vzorky sa pohybovala 100 % pod 40 μm , pričom väčšina zín sa pohybovala okolo 20 μm . Hustota vzorky stanovená pyknometricky bola 2.31 g.cm⁻³. Pre kyslé lúhovanie bola použitá kyselina sírová, dusičná a chlorovodíková a pre zásadité NaOH. Experimenty lúhovania prebiehali v aparátu (obr.1b), ktorá pozostávala zo skleneného reaktora ponoreného vo vodnom termostatom kontrolovanom kúpeli. Lúhovacie médium o objeme 400 ml sa predohrialo na požadovanú teplotu vo vodnom kúpeli a následne sa vsypala vzorka luminoforu o hmotnosti 20 g. Lúhovanie prebiehalo za stáleho miešania (200 otáčok za minútu) a doba lúhovania bola 120 minút. Počas experimentovania sa odobralo 8 kvapalných vzoriek výluhu o objeme 10ml, ktoré sa analyzovali na obsah ytria a ďalších kovov. Výluh sa po ukončení experimentu prefiltroval, zmeral objem filtrátu a filtračný koláč sa premýl destilovanou vodou, vysušil pri teplote 105°C a následne zväžil. Experimentálnym štúdiom sa sledoval vplyv najmä lúhovacieho média a jeho koncentrácie, teploty a prídatku oxidačného činidla (H₂O₂) na výťažnosť kovov do roztoku v čase.



a



b

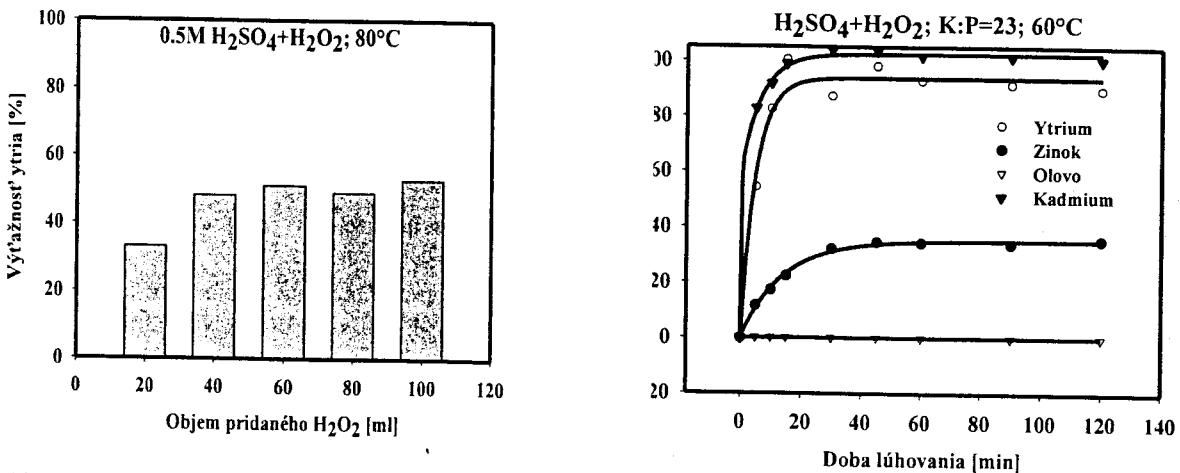
Legenda

- 1 - pohon/miešadlo, 2 - miešadlo,
- 3 - lúhovací rŕmut, 4 - odber kvapalnej vzorky,
- 5 - teplomer, 6 - otvor na vyspanie vzorky,
- 7 - term ostať, 8 - vzorka

Obr.1: a) Pohľad na vzorku použitého luminoforu; b) Schéma lúhovacej aparátury

Z výsledkov laboratórnych experimentov vyplynulo, že pre získavanie ytria z luminoforu je najvhodnejšie médium kyselina sírová a teplota lúhovania má vplyv na výťažnosť ytria do roztoku. Zatiaľ čo výťažnosť ytria po hodine lúhovania v 1 M kyseline sírovej pri 22°C bola okolo 0.7 %, pri teplote 80 °C bola

okolo 5 %, pričom priebeh lúhovacej krivky naznačil ďalšie zvyšovanie výťažnosti s dobu lúhovania. Nakoľko výťažnosť ytريا bola za daných podmienok nedostačujúca, pristúpilo sa k lúhovaniu za oxidačných podmienok pomocou prídatku peroxidu vodíka. Graf na obr.2a poukazuje, že prídatok peroxidu vodíka mal pozitívny vplyv na lúhovateľnosť ytريا. Pri použití prídatku H_2O_2 o objeme 60 ml (15 obj.%) k roztoku 0.5 M kyseliny sírovej sa pri teplote 80 °C dosiahne po 10 minútach lúhovania už 50 % výťažnosť ytريا. Ďalšími experimentmi sa potvrdilo, že najvyššia výťažnosť ytريا (viac ako 90 %) sa dosiahne pri 0.25 M kyseliny sírovej. Následne sa sledovali výťažnosti aj ostatných sprievodných kovov pri optimálnych podmienkach. Z kinetických kriviek na obr.2b vyplýva, že okrem ytريا sa dobre lúhuje za daných podmienok aj kadmium a po 120 minútach dôjde prakticky k úplnému vylúhovaniu kadmia. Zinok sa lúhuje len sčasti, a to do 40 % a olovo prakticky vôbec, nakoľko v kyseline sírovej nereaguje.



Obr.2: a) Závislosť výťažnosti ytria od objemu pridaného H_2O_2 , b) Výťažnosť sledovaných kovov pri optimálnych podmienkach (0.25 M H_2SO_4 , 60 ml H_2O_2 , 60 °C)

Z uvedených výsledkov výskumu vyplynulo, že navolením vhodných podmienok je možné hydrometalurgickým spôsobom z použitého luminoforu získať ytrium s výťažnosťou viac ako 90%. Pritom spolu do roztoku prechádza s maximálnou účinnosťou aj kadmium, ktoré je potrebné následne z roztoku odstraňovať a/alebo získavať. To však záleží od zvolenej stratégie spracovania odpadu. Okrem toho sa ukázalo, že pre súčasné získanie zinku dané podmienky nepostačujú a je potrebné skúmať ešte ďalšie parametre procesu, ktoré ovplyvňujú lúhovanie zinku. Ako je zrejmé z prezentovaných výsledkov, nastaviť proces spracovania odpadu tak, aby bol efektívny, nie je jednoduché a vyžaduje sústredený dlhodobý výskum. Lúhovanie je však len jedným článkom hydrometalurgického spracovania odpadov a k ďalším krokom výskumu spracovania použitého luminoforu patrí aj následné štúdium možností získavania ytria a ostatných kovov z roztoku alebo čistenia a úpravy roztoku, na čo môže slúžiť procesy ako zrážanie, kvapalinová extrakcia, sorpcia, cementácia alebo elektrolýza, čo je predmetom ďalšieho výskumu. Nepochybne sa však experimentovaním preukázala schodnosť navrhovaného procesu spracovania a perspektív získavania PVZ z odpadov.

Spracovanie a recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov

Zatiaľ čo recyklácia použitých olovených akumulátorov je v podmienkach Slovenskej republiky (SR) pomerne dobre zvládnutá, problému spracovania batérií a akumulátorov do 1kg, snáď okrem batérií s obsahom oruti, sa venuje pozornosť stále malá pozornosť. Použité prenosné batérie a akumulátory (PPBA) sú cenným zdrojom užitočných kovov (napr. Zn, Ni, Co, Mn a ďalšie) a preto je nežiaduce, aby končili na skládkach alebo v spaľovniach. Celkové množstvo použitých batérií a akumulátorov na európskych trhoch je približne 240 000 ton. Najvyššia účinnosť zberu PPBA v Európe sa pohybuje na úrovni 32 až 65 % (Švajčiarsko 65%, Belgicko 54%, Holandsko 47%, Nemecko 41%) [5]. Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES zo 6. 9. 2006 o batériách a akumulátoroch a použitých batériách a akumulátoroch, ktorú Slovensko prijalo v septembri 2008, zavázuje členské štáty okrem iného aj v tom, že členské štáty zabezpečia, aby najneskôr do 26. 9. 2009 výrobcovia zaviedli systémy, ktoré s použitím najlepších dostupných techník zabezpečia spracovanie a

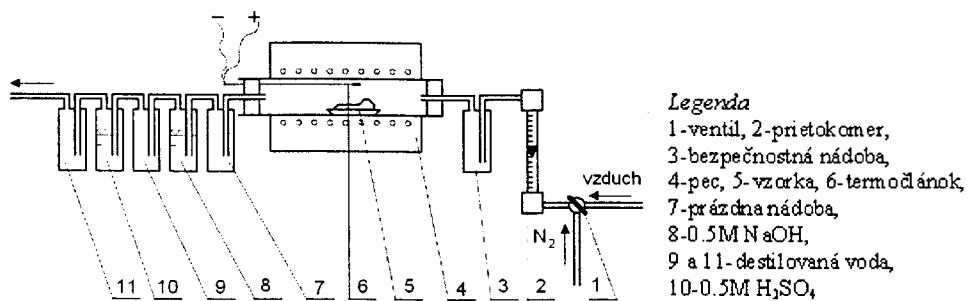
recykláciu použitých batérií a akumulátorov a tiež v tom, že členské štátu povzbudzujú výskum a vývoj nových technológií recyklácie a spracovania PPBA, ktoré sú priaznivé pre životné prostredie a ekonomickej efektívne. Okrem toho sa tiež Slovenská republika zaviazala, že do roku 2012 vyzbiera 25% a do roku 2016 45 % z celkového množstva batérií a akumulátorov, ktoré sa uvedie na trh. Úspešnosť zberu závisí najmä na prístupe nás - občanov, ktorí prenosné batérie a akumulátory používame. Zber použitých batérií a akumulátorov je finančne nákladná operácia, tak isto ako aj ich triedenie. KNKaSO sa v rámci svojich aktivít v oblasti odpadov zaoberá aj problematikou vývoja metód a technológií na efektívne spracovanie použitých prenosných batérií a akumulátorov. Na tomto základe zorganizovala v roku 2009 medzinárodnú konferenciu „Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov“ v Sklených Tepliciach, kolíske prvej amalgamačnej hute pod vedením Ignaza Borna a so súhlasom cisára Jozefa II., prvého svetového hutníckeho vedeckého kongresu a zároveň založeniu prvej svetovej vedeckej spoločnosti. Keďže zber PPBA je klíčovou záležitosťou pre následné spracovanie, zaviedla najprv na KNKaSO od roku 2005 a neskôr od roku 2009 aj na celej Technickej univerzite v Košiciach spolu s Odborom hospodárskej správy a energetiky TUKE a v spolupráci so spoločnosťou KOSIT, a.s. separovaný zber PPBA [20-21]. Cieľom celého procesu zberu je predovšetkým zmapovať výskyt a množstvo jednotlivých druhov vyzbieraných batérií a akumulátorov na TUKE a zároveň vhodnosť umiestnenia jednotlivých nádob v areáli TUKE sledovaním vyzbieraného množstva použitých batérií a akumulátorov. Zhruba za tri roky sa takýmto sôsobom podarilo vyzbierať viac ako 700 kg. Tieto vyzbierané PPBA slúžia následne na výskumné účely. Z analýzy súčasného stavu spracovania a recyklácie použitých prenosných batérií a akumulátorov PPBA vyplýva, že recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov sa obecne realizuje troma hlavnými spôsobmi, a to: hydrometalurgicky, pyrometalurgicky a kombinovaným spôsobom. V rámci Európskej únie najaktívnejšie vystupujú spoločnosti, ktoré sú združené v Európskej asociácii recyklátorov batérii (European Battery Recycling Association, EBRA). Väčšina z 18 členov používa vysokoteplotné postupy – pyrometalurgické procesy, tepelné spracovanie a vákuovú destiláciu menšina hydrometalurgické procesy. Záujmové kovy a materiály, ktoré by sa mali získať, či už v konkovej podobe, ako prekurzory pre ďalšie spracovanie, prípadne by mali byť zneškodené, sú Fe ako oceľ, zinok, Mn resp. MnO₂, Cd, Ni, Co, Cu, Li, prvky a zlúčeniny obsiahnuté v Li článkoch a tiež prvky vzácných zemín. Grafit, papier a plasty sú energetickou druhotnou surovinou. K týmto najviac zastúpeným materiálom pristupujú z ďalších typov batérií napr. striebro alebo ortuť a tiež nutnosť zneškodenia alkálií a chloridov, prípadne organických elektrolytov. S príchodom na trh napríklad Li obsahujúcich článkov sa do systému dostávajú ďalšie kovy, napr. drahý molybden, alebo nebezpečný vanád. Najvážnejším problémom sú však veľké investičné náklady a ich návratnosť. Z tohto hľadiska musí byť zabezpečené veľké množstvo vstupov počas dlhej doby kvôli zabezpečeniu ekonomickej návratnosti. V každom prípade je na trhu veľké množstvo článkov s rôznym zložením, v ktorých je potrebné orientovať sa. Preto bola jedným zo základných krokov pri vývoji technológie v rámci aktivít CENSO tvorba počítačovej databázy elektrických článkov, mapujúca výskyt PPBA na trhu a má v súčasnosti viac ako 1000 položiek. Aplikácia lítium obsahujúcich elektrických článkov je v súčasnosti najdynamickejšie rozvíjajúc sa aktivity tejto oblasti. Za posledných päť rokov vziať predaj lítiových batérií a akumuátorov (LiBA) z 8.4 % na 27.3 %, zatiaľ čo predaj Ni–Cd akumulátorov klesol z 63.8 % na 44.4 % [22]. Lítiové batérie a akumulátory sa najčastejšie používajú v elektronických zariadeniach ako mobilné telefóny, počítače, kamery, prenosné DVD, iPody, USB kľúče, ale tiež sa používajú vo vojenskej technike a v medicíne (kardiostimulátory). Z hľadiska ich recyklácie to však nesie množstvo problémov. Kým v primárnej Li batérii je katoda tvorená kovovým lítium a batérie obsahujú netoxické kovy, akumulátory neobsahujú kovové lítium. Pri ich drvení hrozí riziko explózie, vzhľadom na to, že kovové lítium je explozívny kov, ktorý reaguje s okolitou atmosférou výbuchom za prispenia elektrických skratov zvyškovými napätiami. Lítiové akumulátory (LiA) zase obsahujú toxicke ťažké kovy a ďalšie nebezpečné látky. V lítium iónových článkoch sa na katóde používajú materiály ako LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄. Akumulátory obsahujú toxicke a horľavý elektrolyt, tvorený organickou kvapalinou s rozpustenými látkami ako LiClO₄, LiBF₄ a LiPF₆. Tieto pozostávajú z ťažkých kovov, organických chemikálií a plastov v zastúpení 5-20 % Co, 5-10 % Ni, 5 – 7 % Li, 15 % organických chemikálií a 7 % plastov. Okrem toho, v závislosti od výrobcu, sa v akumulátoroch nachádzajú aj ďalšie komplikované anorganické a organické zlúčeniny s obsahom nebezpečných látok, ako zlúčeniny vanádu, bizmutu, fosforu, olova, selénu, fluóru, chlóru, tionyl, organické a polymérne látky a mnohé ďalšie. Tak isto treba brať do úvahy už existujúcu výrobu hybridných elektromobilov, kde sa sekundárne LiA používajú ako zdroj energie. Z environmentálneho a ekonomickej hľadiska je dôležité zaoberať sa recykláciou týchto batérií pretože predstavujú cenný zdroj kovov ako Li, Mn, Co a Ni alebo ich zlúčenín. Zloženie je však rozdielne v závislosti od výrobcu [23].

Pre experimentálny výskum na KNKaSO sa použili lítiové akumulátory získane zo zberu použitých batérií a akumulátorov na TUKE. Vzorka pozostávajúca zo zmesi LiA sa podrvila na vibračnom mlyne ŠK600. Po drvení a následnom sitovaní sa získali dve frakcie – nadsitná (nad 1mm) a podsitná frakcia (pod 1mm), obr.3. Podsitná frakcia pozostávala prevažne z čiernej hmoty, ktorá obsahovala väčšinu kobaltu (25.4 %) a lítia (3.2 %).



Obr.3: Vzorka LiA:a) pred sitovaním b) frakcia nad 1mm c) frakcia pod 1mm

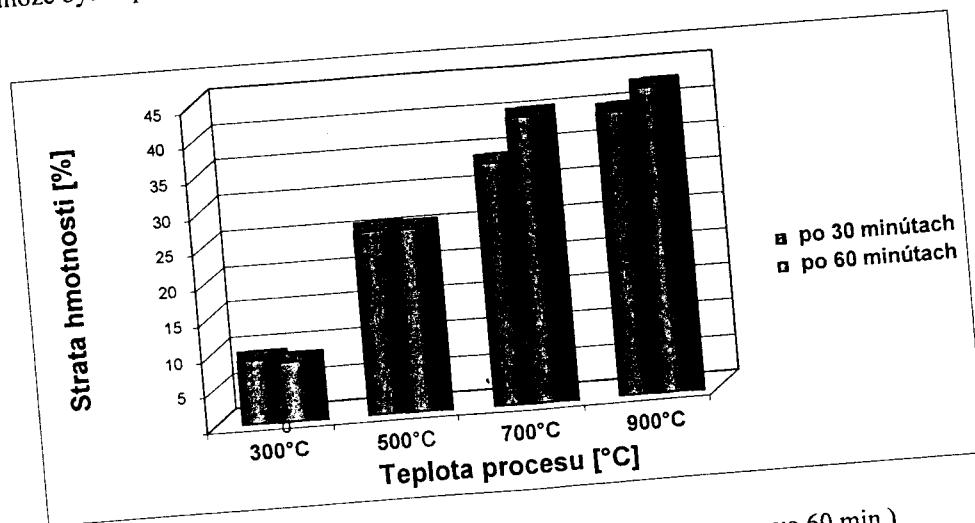
Predmetom experimentálnych prác bolo preskúmať možnosti kombinovaného spracovania pozostávajúceho z tepelnej úpravy (TÚ) LiA spaľovaním a jeho vplyvu na následné hydrometalurgické spracovanie s cieľom získať najmä Co a Li. Tepelná úprava sa pri LiBA v praxi používa najčastejšie kvôli deaktivácii článkov alebo kvôli odstráneniu uhlíka a organických látok, ktoré môžu mať negatívny vplyv na následné spracovanie. Fázová analýza potvrdila prítomnosť fázy LiCoO_2 a ďalších aktívnych materiálov ako napr. $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.63}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, ďalej uhlíka (grafit), LiF, Cu, Al (vo forme čiastočiek hlinískovej a medenej fólie). Je však potrebné povedať, že určiť presné chemické a mineralogické zloženie PPBA je extrémne náročná úloha v dôsledku širokej škály prítomných látok rôzneho charakteru a vlastností a zdľavek ešte nie je doriešená. Tepelná úprava vzoriek, ktorá pozostávala zo spaľovania a pyrolízy, sa uskutočnila v laboratórnej aparátúre pozostávajúcej z laboratórnej rúrovej pece, prívodu plynných médií a systému čistenia spalín. Pre vytvorenie oxidačného prostredia sa používal vzduch, ktorý sa vháňal do pece pomocou kompresora a pre pyrolýzu sa používal dusík, obr.4. Pre experimenty sa použil podsítný podiel vzorky (pod 1mm). Tepelná úprava prebiehala pri teplotách 300°C, 500°C, 700°C a 900°C po dobu 30, resp. 60 minút. Hmotnosť navážky bola 5g. V procese tepelnej úpravy sa sledoval úbytok hmotnosti a zmena chemického a fázového zloženia vzorky.



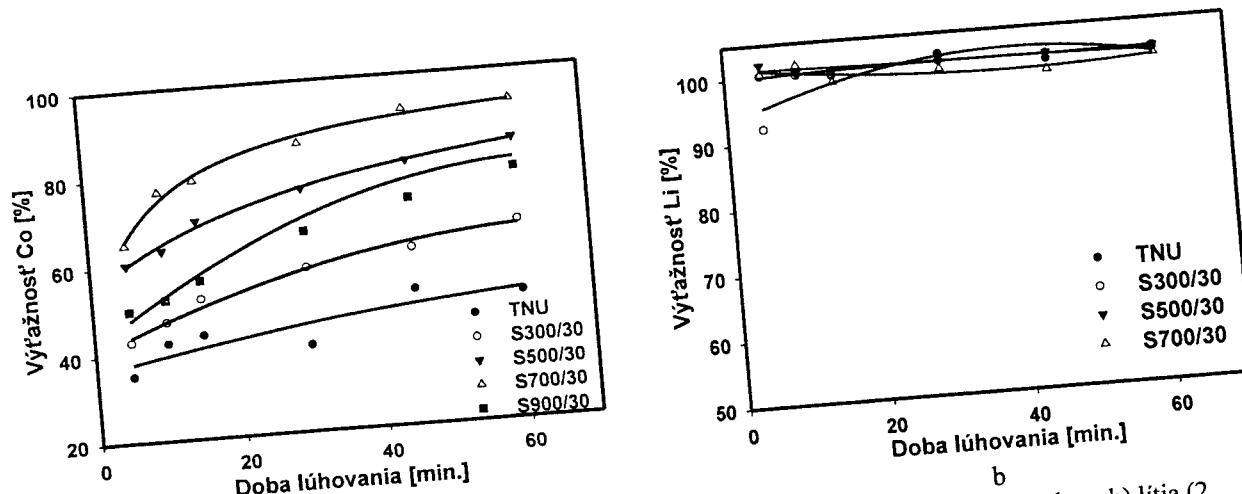
Obr.4: Aparatúra na tepelnú úpravu LiA

Aktívny materiál a zlúčeniny, ktoré sa nachádzajú v LiA podliehajú rôznym fázovým zmenám v závislosti od teploty aj charakteru procesu úpravy. Tieto fázové zmeny môžu mať významný vplyv na ďalšie procesy získavania kovov. Pre následný proces lúhovania sa použila aparátura zobrazená na obr.1b) a ako lúhovacie činidlo sa zvolila kyselina sírová (1 a 2 M H₂SO₄) a ako v niektorých prípadoch sa používal peroxid vodíka na úpravu oxidačno-redukčného potenciálu v roztoku. Pomer kvapalnej ku pevnnej fáze K:P bol 80 (400ml:5g), 40 (400:10) a 20 (400:20). Lúhovanie prebiehalo pri teplote 25, 40, 60 a 80°C. Na lúhovanie sa použili tepelne neupravené vzorky a vzorky po tepelnej úprave. Doba lúhovania bola 90 minút a sledovala sa výťažnosť kovov Co a Li v čase.

Tepelnou úpravou sa preukázalo, že spaľovaním dochádza postupne k úbytku hmotnosti v dôsledku prchania organických látok a uhlíka a rozkladu aktívnej hmoty, obr.5. Maximálny úbytok sa dosiahol okolo 42 %, čo predstavuje zhruba podiel uhlíka a organik. Rozklad aktívnej hmoty v dôsledku tepelnej úpravy mal pozitívny vplyv na výťažnosť Co do roztoku voči tepelne neupraveným vzorkám (TNU), ako je vidieť z obr.6a). Tento fenomén bol spôsobený rozkladom aktívnych materiálov na báze LiCoO₂ spolu s uvoľnením zrát v dôsledku prchania organických látok. Výťažnosť Co sa po 30-minútovom spaľovaní pri 700 °C a hodine lúhovania zvýšila až na viac ako 90 % oproti 40 % (TNU). Obdobne mal pozitívny vplyv na lúhovanie Co tiež prídavok peroxidu vodíka. Lúhovanie Li, narozdiel od kobaltu, nebolo tepelnou úpravou (obr.6b) ani prídavkom peroxidu vodíka výrazne ovplyvňované, ale len teplotou a dosahovala sa výťažnosť takmer 100 % [24-26]. Z prehľadu je zrejmé, že PPBA sú na jednej strane lákavým zdrojom cenných kovov, ale efektívne získavanie kovov z tohto sekundárneho zdroja často komplikuje extrémne rýchly vývoj a zmena zloženia výrobkov dennej spotreby a medzi nimi aj batérii a akumulátorov. Výsledky experimentálnych prác však dokazujú, že materiálová recyklácia PPBA môže byť napriek tomu úspešná.



Obr.5: Úbytok vzorky po spaľovaní LiA (vľavo 30 min., vpravo 60 min.)



Obr.6: Vplyv tepelnej úpravy (spaľovanie 30 minút) na proces lúhovania a) kobaltu a b) lítia (2 $\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$, 80 °C)

Záver

Komunálny odpad, aj keď tvorí len malú časť (v SR okolo 10 %) zo všetkých produkovaných odpadov, je v preferencii záujmov na prvom mieste z viacerých dôvodov. Jednak je ho viac „vidieť“ oproti napríklad priemyselným odpadom a jednak je zdrojom lukratívnych komodít ako sú kovy (šrot), ale aj plasty a pod. Na druhej strane, mnohé použité výrobky sa v súčasnosti stávajú pre životné prostredie a človeka po skončení ich životnosti nebezpečnými. Zloženie komunálneho odpadu danej oblasti je odrazom kvality života vnej a poznáním zloženia KO je možná optimalizácia zhromažďovania, separovaného zberu, efektivita energetického zhodnocovania zmesového KO alebo vôbec celkového nakladania s odpadom. Je jednoznačne potrebné efektívne podchýtiť jednak zber separovaných zložiek odpadov a jednak vývoj technológií na recykláciu druhotných surovín. Kovy sú alfou a omegou modernej spoločnosti a bez nich sa spoločnosť nemôže ďalej rozvíjať. Keďže Európa nedisponuje významnými primárnymi surovinovými zdrojmi kovov, recyklácia kovov zo sekundárnych zdrojov ako sú napríklad použité elektrické články a elektronický odpad, sa stáva jednou z rozhodujúcich. Slovensko patrí ku krajinám, kde existuje história, skúsenosti a zároveň potenciál spracovania druhotných surovín a získavania kovov. V podmienkach Slovenska sa vzhľadom na očakávané množstvá ukazuje ako optimálne riešenie menšia hydrometalurgická prevádzka s mechanickou predúpravou, ktorá dokáže flexibilne reagovať na potreby spracovania rôznych typov odpadov ako sú PPBA alebo zložky elektroodpadov (dosky plošných spojov, luminofory a pod.) a ponúka možnosť získavania čistých kovov alebo zlúčenín. Na druhej strane netreba zabúdať tiež na priemyselný odpad a jeho potenciál, nakoľko tvorí približne 90 % zo všetkých odpadov.

Poděkovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu MŠ SR č. VEGA 1/0123/11, projektu APVV-20-013405 a projektu ITMS 26220120017 a za ich finančnej podpory.

Použitá literatúra

- [1] Takáčová Z., Miškufová A.: Základné informácie o odpadoch, Equilibria, s.r.o., Košice, 2011, 236 s., ISBN 978-80-89284-78-8.
- [2] Oznámenie komisie európskemu parlamentu a rade Iniciatíva v oblasti surovín – ZABEZPEČOVANIE NAŠICH NEVYHNUTNÝCH POTRIEB PRE RAST A ZAMESTNANOSŤ V EURÓPE, Brusel 2008, KOM(2008) 699, Dostupné na:<http://ec.europa.eu/enterprise/non_energy_extractive_industries/docs/communication/com699sk.pdf>
- [3] <http://www.packaging-gateway.com/projects/alcoa-aluminio-piracicaba>.
- [4] Havlík T: Príspevok k materiálnemu a environmentálnemu cíteniu modernej európskej spoločnosti, Parlamentný Kuriér, roč. 16 (č. 169-170), 2009, s. 56-57, ISSN 1335-0307
- [5] Havlík T.: Centrum spracovania odpadov Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov Huteckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach, Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Medzinárodná konferencia, 21- 24. apríl 2009, Sklené Teplice, Slovenská republika, Košice: Equilibria 2009, 57-68, ISBN 978-80-89284-27-6
- [6] <http://www.censo.sk>
- [7] Šmelková E., Teslík P.: Bilancia separovaného zberu komunálneho odpadu, E nviromagazín 1, 2009, 30-31
- [8] Takáčová Z., Havlík T., Miškufová A.: Analýza množstva a materiálového zloženia komunálneho odpadu, Odpady 10, 8, 2010, 8-14.
- [9] Hlaváčková V.: Metodika analýzy komunálneho odpadu pre potreby zavedenia separovaného zberu, Autoreferát dizertačnej práce, SPU Nitra, 2006, s. 21.
- [10] Miháliková R.: Zvolíme si optimálnu možnosť na plnenie recyklačných cieľov zo smernice o odpadoch? Odpady, 4, ročník 12, 2012

- [11] Havlík, T., Orac, D., Petraníková, M., Miškufová, A., Kukurugya, F., Takáčová, Z.: Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, Journal of Hazardous Materials, 183, (2010), 866-873, Dostupné na internete: <http://www.ggg.gl/docs/GGG_November08.pdf> [cit. 2009-3-13]
- [12] Kochmanová A., Miškufová A.: Súčasnosť a budúcnosť spracovania vyradených obrazoviek a luminoforov: časť I., Odpady, č. 10, 8.ročník, 10-15
- [13] Kochmanová A., Miškufová A.: Súčasnosť a budúcnosť spracovania vyradených obrazoviek a luminoforov: časť II., Odpady, č. 11, 8.ročník, 15-20.
- [14] 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, Sklené teplice, ISBN 978-80-89284-27-6, str.80-89
- [15]<http://www.zdruzeniepcola.org/view.php?cisloclanku=2010032901>
- [16] Kochmanová A., Miškufová A., Havlík T., Takáčová Z.: Recyklácia luminoforu z použitých obrazoviek, Odpady, 11, 1, 2011, 10-16
- [17]<http://www.metal-pages.com/metalprices>, [citované 12.9.2012]
- [18]<http://www.lme.com>, [citované 12.9.2012]
- [19] Gruber V.: Jak vylákat prvky z luminoforu, Zpravodaj, 1/2009, Dostupné na <http://www.ceskahlava.cz/2009/Zpravodaj_VAM_1_09.pdf>
- [20] Petrániková M.: Zapojte sa do zberu a recyklujte s nami,Halo TU. Roč. 17, č. 4 (2008/09), 2009,s. 25.
- [21] Petrániková M.: Zber použitých prenosných batérií a akumulátorov na TUKE. Haló TU. Roč. 18, č. 3 (2009/10), 2010, s. 22.
- [22] Jinqui Xu: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, Jurnal of power sources, Volume 177, Issue 2, 2008, ISSN:0378-7753
- [23] Bernardes A.M, Espinoza D.C.R., Tenorio J.A.S.: Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies, J. POWER SOURCES 130, 2004, 291-298
- [24] Petrániková, M., Miškufová A.,Havlík, T.,Vojtko M.: Recovery of cobalt and lithium from spent portable lithium accumulators after incineration Kammel´s Quo Vadis Hydrometallurgy 6: 6th international conference : 04. - 07.June 2012, Herľany, Košice, 2012, s.155-162 ,ISBN 978-80-969886-4-8
- [25] Petrániková M., Miškufová A.:Vplyv tepelnej úpravy na výťažnosť lítia z opotrebovaných prenosných lítiových akumulátorov, Metalurgia Junior 2011 : Deň doktorandov Huteckej fakulty: zborník prednášok z konferencie : 25.-26. máj 2011, Košice,C-PRESS, 2011 S. 101-104. ,ISBN 978-80-553-0625-4
- [26] Petrániková M., Miškufová A.,Havlík, T., Oráč.D.: Súčasné trendy v recyklácii lítiových batérií a akumulátorov, Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Košice, Equilibria, 2009 S. 143-154. - ISBN 9788089284276