

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

1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- **MOŽNOSTI ZÍSKANIA ZINKU Z POUŽITÝCH PRENOSNÝCH BATÉRIÍ V PODMIENKACH SR**
Katarína Blašková, Vindt Tomáš, Trpčevská Jarmila
- **POSLANCI V LIPTOVSKOM MIKULÁŠI ODMIELTI ZVÝŠENIE POPLATKOV ZA KOMUNÁLNY ODPAD**
Kolektív
- **MOŽNOSTI RECYKLÁCIE ATIMÓNU AKO KRITICKEJ SUROVINY EURÓPSKEJ ÚNIE**
M. Laubertová, J. Kostadinov, J. Pirošková, J. Trpčevská
- **SLOVÁCI ODOVZDALI DO LEKÁRNÍ TEMER 50 TON NESPOTREBOVANÝCH LIEKOV** *Kolektív*
- **Z ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA NIŽNÉHO SLAVKOVA** *PhDr. Angela Sviteková*
- **BRATISLAVČANIA ZAPOJENÍ DO ZBERU ELEKTROODPADU VENOVALI ZOO UŽ 2600 EUR**
Jana Nahalková
- **VYUŽÍVANIE ODPADOV VZNIKAJÚCICH V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE PRI SPRACOVANÍ POĽNOHOSPODÁRSKÝCH PRODUKTOV**
Ing. PhDr. Martin Mellen, PhD., Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., doc. Ing. Michal Stričík, PhD.
- **PROGRAM „VELKÉ UPRAŤOVANIE SLOVENSKA“** *Kolektív*

2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- **AKO ĎALEJ SO STARÝMI ČIERNYMI SKLÁDKAMI?** *h. prof. Ing. František Máteľ, CSc.*
- **TRIEDENÝ ZBER V OBCIACH** *Kolektív*
- **PODĽA OPOZÍCIE JE NOVÝ ZÁKON O ODPADOCH PROTIÚSTAVNÝ** *Kolektív*
- **NR SR SCHVÁLILA NOVELY ZÁKONA O OVZDUŠÍ A ZÁKONA O FLUÓROVANÝCH SKLENÍKOVÝCH PLYNOV** *Kolektív*
- **SLOVENSKÍ VEDCI NAVRHOJÚ ZAVIESŤ V EÚ EKOLOGICKÚ DAŇ** *Kolektív*
- **MIESTNE REFERENDUM, KTORÉ MALO ODMIELNUŤ ALEBO ODSÚHLASIŤ TAVENIE HLINÍKOVÉHO ŠROTU NA ÚZEMÍ SPIŠSKÝCH VLACHOV, BOLO NEPLATNÉ** *PhDr. Angela Sviteková*
- **ÚČASŤ DELEGÁCIE SLOVENSKEJ REPUBLIKY NA 27. STRETNUTÍ STRÁN MONTREALSKÉHO PROTOKOLU O LÁTKACH, KTORÉ POŠKODZUJÚ OZÓNOVÚ VRSTVU** *Kolektív*
- **VÝŠKA NEDOPLATKOV ZA KOMUNÁLNY ODPAD A DROBNÉ STAVEBNÉ ODPADY V NAŠICH MESTÁCH RASTIE** *Kolektív*
- **MOŽNOSTI VYUŽITIA RASTLINNÉHO ODPADU PRI FLÓRISTICKEJ A ARANŽÉRSKEJ TVORBE**
Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., Ing. Katarína Rovná, PhD., prof. Ing. Magdaléna Valšíková, PhD.
- **ĎALŠIA RIZIKOVÁ SKLÁDKA – VLČIE HORY HLOHOVEC** *Kolektív*
- **VÝVOJ V KAUZÉ: EMISNÝ ŠKANDÁL AUTOMOBILKY VOLKSWAGEN** *Kolektív*

3. SPEKTRUM

- **OCENENIE ZLATÝ MRAVEC ZA ROK 2015 POZNÁ SVOJICH DRŽITEĽOV** *Mgr. Rudolf Pado*
- **MLADÍ REPORTÉRI A GYMNAZISTI BOJUJÚ ZA MENEJ ODPADU** *Kolektív*
- **POPRADESKÉ PSY BUDÚ MAŤ SVOJ PRVÝ VLASTNÝ PISOÁR** *Kolektív*
- **ÚPRAVA A REVITALIZÁCIA POTOKA NÁHON V OBCI VÝBORNÁ SPOJENÁ S OCHRANOU PRÍLAHLÝCH ÚZEMÍ PRED POVODŇAMI**
doc. Ing. Martina Zeleňáková, PhD., Ing. Baryalai Tahzib, Ing. Lenka Zvijáková, PhD.
- **PROJEKT „ZELENÝ KAUFAND“ MOTIVUJE ZÁKAZNÍKOV, ABY ZODPOVEDNE NAKLADALI S ODPADOM** *Kolektív*
- **SLOVENSKÚ BIOPRODUKCIU VYVÁŽAME DO ZAHRANIČIA A SPÄŤ DOVÁŽAME FINALIZOVANÉ BIOPRODUKTY** *Kolektív*
- **ŠTRUKTÚRA TATRANSKÉHO LEŠA SA NA PLOCHÁCH PO VETERNEJ KALAMITE RADIKÁLNE ZMENILA** *Kolektív*



epos

ISSN 1335-7808



9 771335 780004

Blašková Katarína, Vindt Tomáš, Trpčevská Jarmila

MOŽNOSTI ZÍSKANIA ZINKU Z POUŽITÝCH PRENOSNÝCH BATÉRIÍ V PODMIENKACH SR

ÚVOD

Zinok pozná každý z nás. Či už v spojení s výživovými doplnkami pre zlepšenie zdravia a krásy, alebo cez jeho využitie v širokej sfére priemyslu. Nie každý však vie, aký výnimočný tento prvok je.

V prvom rade treba spomenúť jeho esenciálne účinky v medicíne a jeho prítomnosť v potravinách alebo doplnkoch. Možno ho nájsť taktiež v tabletkách a voľno predajných liekoch.

Zinok pôsobí vo viacerých aspektoch bunkového systému. Je nevyhnutný pre katalytickú aktivitu približne 100 rôznych enzýmov a taktiež zohráva významnú úlohu v imunitnom systéme, syntéze proteínov, hojení rán, DNA syntéze a delení buniek. Podporuje zdravý rast a vývoj počas tehotenstva, detstva a adolescencie a čo je zaujímavé, vplýva aj na správnu funkciu chuťového a čuchového vnemu.

Popri medicínskom využití zohráva nezastupiteľnú úlohu aj v priemyselnej sfére. Svojimi vlastnosťami sa radí medzi najvyužívanejšie kovy pre povrchovú úpravu ocele. Má vynikajúce antikoročné a mechanické vlastnosti a netreba naň nanášať ďalšie nátery, pretože sám osebe má vyhovujúci dizajn.

Jeho spotreba teda každoročne narastá a primárne zásoby celosvetovo klesajú, preto je potrebné zamerať sa na jeho získavanie z iných zdrojov. Ako výhodný zdroj tohto prvku sa javí odpad, či už priemyselný alebo komunálny. Tým, že odpadu vzniká extrémne množstvo a je potrebné s ním vhodne nakladať podľa platnej legislatívy, prichádza do popredia jeho spracovanie za účelom získania cenných surovín, ako aj eliminovania jeho množstva a nebezpečenstva úniku do recipientu, kde by mohol spôsobiť rozšírenie sa do pôdy, vód a ovzdušia s jeho následnou kontamináciou.

Medzi odpady s vysokým obsahom zinku patria aj použité zinkové batérie. Ročne sa uvedie na trh v rámci EÚ približne 230 000 ton prenosných batérií, pričom takmer 90 % z tohto množstva sú batérie na báze zinku. Priemerný obsah zinku v batériách je okolo 20 %, pričom v primárnej rude sa zinok nachádza v koncentrácii maximálne do 10 %.

Aj legislatíva EÚ podporuje a nariaďuje zber a recykláciu prenosných batérií. Smernica Európskeho parlamentu a rady č. 2006/66/ES ustanovuje minimálnu mieru zberu použitých prenosných batérií na 25 % do roku 2012 a 45 % do roku 2016 pre všetky krajiny v EÚ.

Na Slovensku sa ročne uvedie na trh približne 1000 ton batérií a vyradí sa cca 710 ton. Množstvo vyzbieraných použitých prenosných zinkových batérií je teda nízke a možnosti ich spracovania sú z ekonomických dôvodov obmedzené [1-3].

1. ZLOŽENIE ZN - C A ALKALICKÝCH BATÉRIÍ

Zn - C batéria je tvorená zinkovou anódou a katódou, ktorá pozostáva zo zmesi MnO_2 (oxid manganičitý), NH_4Cl (chlorid

amónny) a uhlíkového prášku. Uhlík je zmiešaný s MnO_2 , čo má zabezpečiť lepšiu vodivosť a udržanie vlhkosti.

Elektrolyt v tomto type batérie je tvorený roztokom NH_4Cl alebo roztokom $ZnCl_2$ (chlorid zinočnatý), ktorý je rozpustený vo vode. V strede článku je umiestnená uhlíková tyčinka, ako kolektor elektrónov. Medzi anódou a katódou sa vkladá špeciálny separačný papier, ktorý umožňuje výmenu iónov v elektrolyte.

Povrch batérií je tvorený kovovým plášťom alebo tvrdým papierom v spojení s plastovou fóliou, vďaka čomu je možné Zn - C batérie rozdeliť na magnetické a nemagnetické [4,5].

Alkalické batérie pracujú na podobnom princípe ako Zn - C batérie, avšak v alkalických batériách prebieha reakcia za prítomnosti alkalického elektrolytu, ktorý pozostáva zo silne koncentrovaného KOH (hydroxid draselný) s obsahom 6 % ZnO (oxid zinočnatý) z dôvodu zabránenia anodickej korózie a uvoľneniu vodíka.

Anóda je tvorená zinkovým práškom o čistote 99,85 - 99 % a katóda kompaktnou zmesou MnO_2 (85 %), grafitu (10 %) a KOH (5 %). Tieto batérie majú stabilné napätie a tým aj lepšiu energetickú hustotu a odpor ako Zn - C batérie [4-7].

Zmes anódy, katódy a elektrolytu tvorí aktívnu hmotu, ktorá je v prípade získavania kovov z batérií predmetom záujmu.

2. METÓDY NA ZÍSKANIE KOVOV Z POUŽITÝCH BATÉRIÍ

Metódy využívané pri získavaní cenných kovov z použitých batérií sú **hydrometalurgické** a **pyrometalurgické** alebo ich kombinácia. Obom metódam môže predchádzať **fyzikálna predúprava** (triedenie, demontáž, drvenie, mletie, sitovanie, magnetická separácia, eddy-current separácia) pred hlavným procesom získavania zložiek.

- V prípade pyrometalurgického spracovania batérií táto predúprava nie je nevyhnutná, avšak môže uľahčiť proces separácie a získavania jednotlivých prvkov z batérií.
- Pri hydrometalurgickom spracovaní je tento krok nevyhnutný, nakoľko bez predúpravy nie je možné zabezpečiť proces lúhovania aktívnej hmoty a následného získavania kovu z roztoku takým spôsobom, aby bolo lúhovanie čo najefektívnejšie.

Hydrometalurgické procesy sú založené na rozpúšťaní kovov v kyslých, alebo zásaditých médiách z aktívnej hmoty a na ich následnom získavaní z roztokov.

2.1. PYROMETALURGICKÉ PROCESY

Pyrometalurgické procesy sú častejšie používané v priemysle a sú založené na vyparovaní a kondenzácii získavaného kovu a následnej koncentrácii prímiesnych kovov vo zvyšku [8].

Pyrometalurgické procesy síce nevyžadujú demontáž batérií a sú relatívne jednoduché, avšak vyznačujú sa aj niekoľkými nevýhodami, napr.:

- vysoké investičné a prevádzkové náklady,
- vysoká spotreba energie pre zabezpečenie procesu tavenia, vznik emisií prachu a plynov
- a iné [9].

2.2. HYDROMETALURGICKÉ METÓDY

Spracovanie kovov hydrometalurgickými technológiami sa stáva dobre zavedenou a účinnou metódou získavania kovov či už z primárnych alebo druhotných surovín. Hydrometalurgické procesy sú charakterizované viacerými krokmi:

- predúprava,
- lúhovanie,
- úprava pH,
- získavanie kovu z roztoku
- a pod.

Oproti pyrometalurgii má hydrometalurgia niekoľko výhod:

- nižšia energetická náročnosť na prevádzku,
- možnosť regenerácie lúhovacieho činidla,
- nulové znečistenie ovzdušia, keďže sa neprodukuje žiadne prachové emisie
- a iné [9].

Náklady na selektívne získanie Zn v hydrometalurgii sú podmienené nastavením optimálnych podmienok lúhovania s ohľadom na čo najvyššiu výťažnosť kovu pri čo najnižšom ekonomickom a environmentálnom zaťažení. V tomto bode je dôležité brať ohľad aj na cenu získaného kovu, pretože tá by nemala presahovať cenu kovu získaného z primárnych surovín.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ A VÝSLEDKY

Experimentálna časť bola zameraná na selektívne získavanie zinku z Zn - C a alkalických batérií hydrometalurgickým postupom. Predmetom skúmania bola zmes aktívnych hmôt Zn - C a alkalických batérií. Na základe výsledkov experimentov sa stanovili optimálne podmienky selektívneho lúhovania Zn do roztoku.

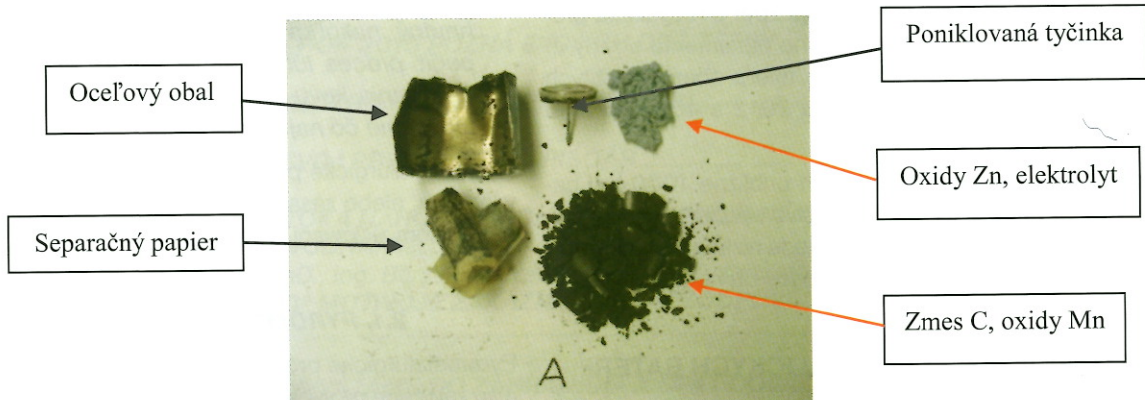
S cieľom oboznámenia sa so zložením Zn - C a alkalických batérií, boli tie manuálne demontované a ich zloženie možno vidieť na obr. 1 a obr. 2.

Pred samotným lúhovaním sa vykonala mechanická úprava batérií. Tá sa realizovala s cieľom získania najmenejšej frakcie (aktívnej hmoty), ktorá tvorila vsádzku pri experimentálnom výskume hydrometalurgického spracovania. Do mechanickej úpravy sa zaradilo drvenie, mletie a sitovanie.

Vsádzka bola tvorená Zn - C magnetickými batériami, Zn - C nemagnetickými batériami a alkalickými batériami v pomere 1:1:1. Na drvenie sa použil dvojrotorový drvič a následne sa batérie pomleli na trecom mlyne. Po mletí sa vykonalo sitovanie so sitom o veľkosti oka 1,25 mm.



Obr. 1: Zn - C batéria



Obr. 2: Alkalická batéria

Najjemnejšia frakcia tvorená podsitým podielom sa podrobila chemickej analýze AAS (atómová absorbčná spektrometria) s cieľom stanovenia obsahu prvkov v aktívnej hmote. Výsledok analýzy je zobrazený v tab. 1.

Tab. 1: Prvkové zloženie vstupnej vzorky aktívnej hmoty

Prvok	Množstvo prvku [%]
Zn	19,68
Mn	23,05
Fe	0,88
K	0,93
Cl	17,71

Ako vyplýva z tab. 1, zmes aktívnych hmôt Zn batérií obsahuje takmer 20 % Zn, 23 % Mn a približne 18 % Cl-. Analýza AAS preukázala aj prítomnosť K, ktorý pochádza z elektrolytu na báze KOH z alkalických batérií.

Vstupná vzorka aktívnej hmoty sa následne podrobila RTG difrakčnej analýze (X-ray diffractometer PANanalytical X'Pert PRO MPD) s cieľom stanovenia fázového zloženia a výsledky sú uvedené v tab. 2.

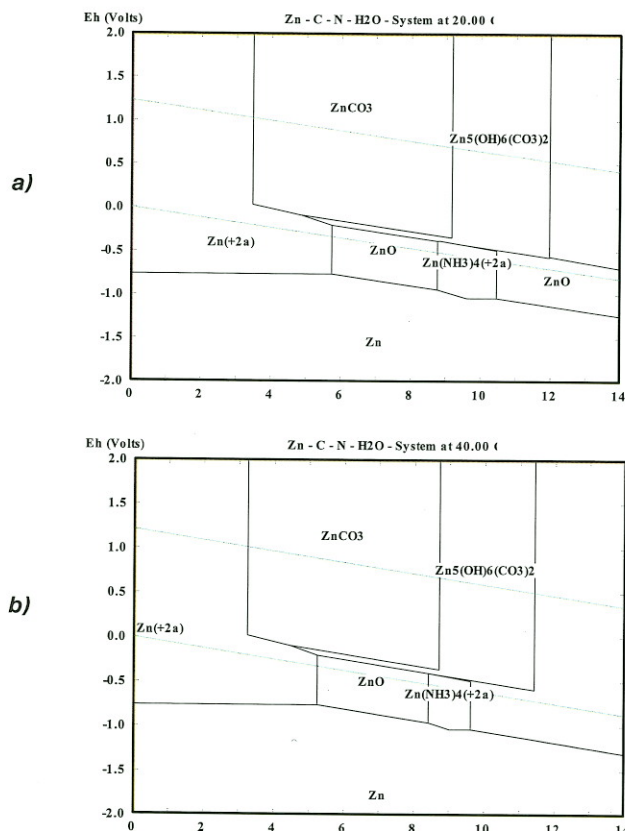
Z výsledkov RTG difrakčnej analýzy vyplýva, že vstupná vzorka aktívnej hmoty obsahuje Zn v zlúčeninách $Zn(OH)_2$, ZnO , $ZnMn_2O_4$ a $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Ďalej sa potvrdila existencia fáz s obsahom prvkov K, Cl a Mn. Prítomnosť spomínaných fáz potvrdili vo svojich štúdiách aj autori L. R. S. Veloso a kol. [10], I. De Michelis a kol. [11], de Souza a kol. [12] a Freitas a kol. [13].

S cieľom zistenia podmienok lúhovania Zn do roztoku sa zostrojili E-pH diagramy, ktoré umožnili zistiť v akom rozsahu pH a potenciálu sa bude daný prvok vylučovať do roztoku pri konkrétnej teplote a v akej zlúčenine prejde do roztoku.

Diagramy E-pH (potenciál - pH) v ich základnej podobe zobrazujú termodynamickú rovnováhu v systéme Me - H_2O , za

štandardných podmienok (25 °C, 101 325 Pa), pričom Me je obecné študovaný kov. E-pH diagramy popisujú oblasť stability kovu vo vodnom prostredí v intervale hodnôt pH a potenciálu.

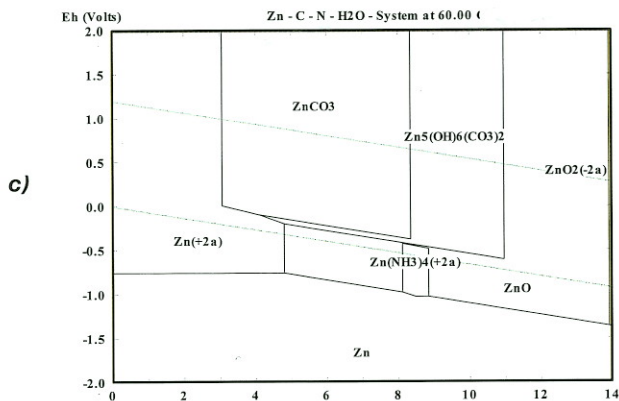
Na obr. 3 sú zobrazené E-pH diagramy v systéme Zn - C - N - H_2O pri teplotách 20 °C, 40 °C a 60 °C a na obr. 4 je zobrazený E-pH diagram v systéme Zn - Na - H_2O pri teplotách 20 °C, 40 °C, 60 °C a 80 °C.



Obr. 3a a 3b: E-pH diagram pre systém Zn - N - C - H_2O pri 20 °C (a) a 40 °C (b).

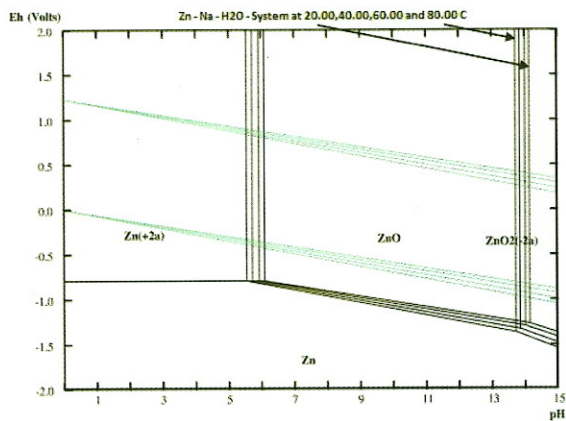
Tab. 2: Výsledky RTG difrakčnej fázovej analýzy vstupnej vzorky aktívnej hmoty

Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
00-048-1066	37	Zinc Hydroxide	$Zn(OH)_2$
00-036-1451	32	Zinc Oxide	ZnO
00-036-0791	16	Potassium Hydroxide Hydrate	$KOH \cdot H_2O$
00-007-0155	16	Zinc Chloride Hydroxide Hydrate	$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$
00-039-0697	11	Potassium Oxide	KO_2
00-028-1468	9	Zinc Manganese Oxide	$ZnMn_2O_4$
00-022-0720	6	Manganese Chloride	$MnCl_2$
00-042-1316	4	Manganese Oxide	MnO_2
00-023-0064	1	Carbon	C



Obr. 3c: E-pH diagram pre systém Zn - N - C - H₂O pri 60 °C.

Z uvedených E-pH diagramov vyplýva, že počas lúhovania aktívnej hmoty v (NH₄)₂CO₃ dochádza k tvorbe zlúčeniny Zn(NH₃)₄²⁺, pričom táto zlúčenina vzniká vo veľmi úzkom intervale pH hodnôt, a to od 8 - 10,5. Najširší interval pH, a súčasne aj najpravdepodobnejší vznik zlúčeniny spojený s prechodom Zn do roztoku sa javí pri teplote lúhovania 20 °C.



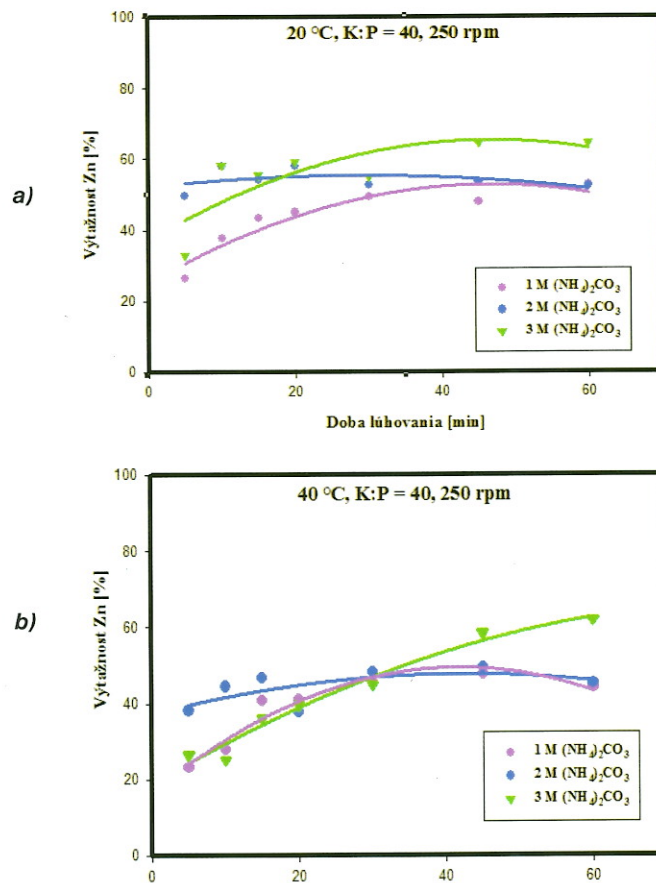
Obr. 4: E-pH diagram pre systém Zn - Na - H₂O.

Z obr. 4 vyplýva, že lúhovaním aktívnej hmoty v hydroxidovom prostredí NaOH pri teplote 20 °C sa Zn vylučuje do roztoku.

ku vo forme zlúčeniny Zn(OH)₄²⁻ v oblasti stability vody pri pH 14, pričom možno pozorovať, že so zvyšujúcou sa teplotou sa oblasť stability spomínanej fázy mierne posúva do nižších hodnôt pH.

V tab. 3 je zobrazené faktoriálne plánovanie lúhovania vzorky.

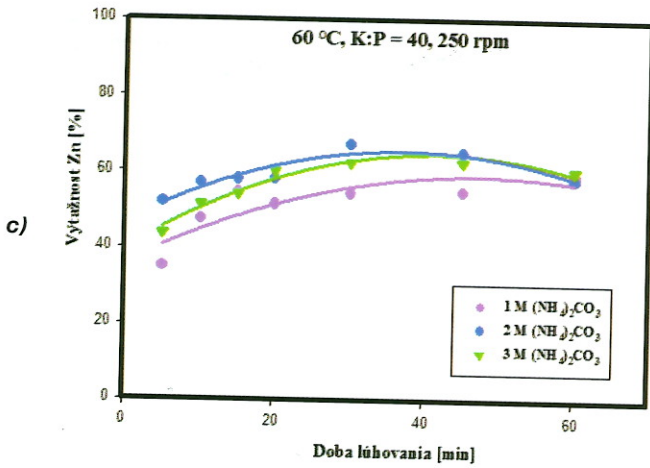
Na obr. 5 sú graficky zobrazené výťažnosti Zn pri lúhovaní aktívnej hmoty v (NH₄)₂CO₃ s koncentraciou 1 M, 2 M a 3 M pri teplote 20 °C, 40 °C a 60 °C po dobu 60 min.



Obr. 5a a 5b: Lúhovanie aktívnej hmoty v (NH₄)₂CO₃ pri teplote 20 °C (a) a 40 °C (b).

Tab. 3: Matica experimentov lúhovania vo zvolených médiách.

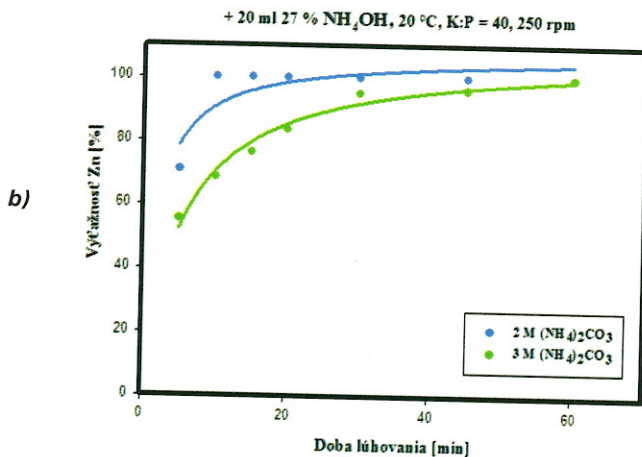
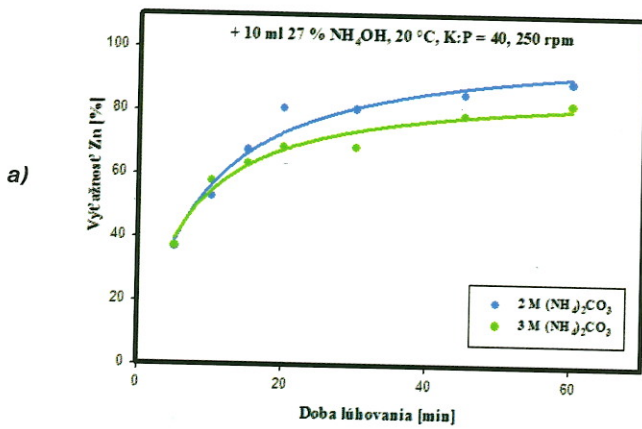
Médium	Objem činidla [ml]	Koncentrácia média [M]	Teplota [°C]	Doba lúhovania [min]
(NH ₄) ₂ CO ₃	-	1, 2, 3	20	60
	-	1, 2, 3	40	60
	-	1, 2, 3	60	60
(NH ₄) ₂ CO ₃	10 ml NH ₄ OH	2, 3	20	60
	20 ml NH ₄ OH	2, 3		60
NaOH	-	1, 2, 3, 4	20	60
	-	1, 2, 3, 4	40	60
	-	1, 2, 3, 4	60	60
	-	1, 2, 3, 4	80	60



Obr. 5c: Lúhovanie aktívnej hmoty v (NH₄)₂CO₃ pri teplote 60 °C.

Sumárne možno zhodnotiť, že lúhovaním v (NH₄)₂CO₃ nebol zaznamenaný výrazný nárast výťažnosti zinku medzi jednotlivými teplotami. Avšak lúhovanie pri vyšších teplotách (40 °C a 60 °C) možno hodnotiť v porovnaní s lúhovaním pri teplote 20 °C ako menej efektívne z hľadiska energetickej náročnosti. Za najúčinnejšiu teplotu lúhovania pri stanovených podmienkach je možné jednoznačne určiť teplotu lúhovania 20 °C.

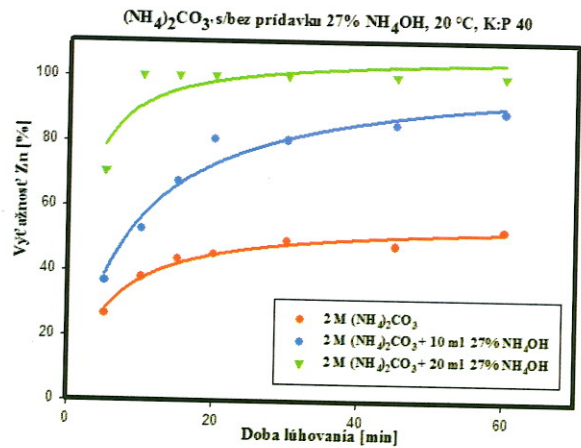
Pre zvýšenie výťažnosti zinku do roztoku lúhovaním v amoniakálnom prostredí bol sledovaný vplyv prídavku činidla NH₄OH (obr. 6).



Obr. 6a a 6b: Výťažnosť Zn do roztoku lúhovaním v 2 M a 3 M (NH₄)₂CO₃ s prídavkom 10 ml (a) a 20 ml (b) 27 % NH₄OH.

Lúhovanie aktívnej hmoty v (NH₄)₂CO₃ s prídavkom NH₄OH v pravidelných intervaloch sa preukázalo ako efektívny spôsob selektívneho prechodu Zn do roztoku. Z grafu na obr. 6 a, možno vidieť zvýšenie výťažnosti zinku do roztoku pridaním už 10 ml NH₄OH. Za skúmaných podmienok sa dosiahla najvyššia výťažnosť v prípade použitia 2 M (NH₄)₂CO₃, a to 89 % Zn v 60. minúte lúhovania. Prídavok 20 ml NH₄OH mal za následok dosiahnutie 100 % výťažnosti Zn do roztoku už v 10 minúte lúhovania v prípade použitia 2 M média (obr. 6b).

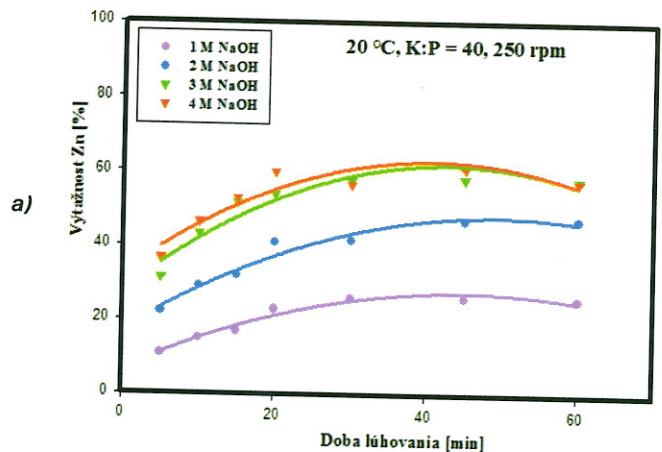
Porovnanie lúhovania aktívnej hmoty v 2 M (NH₄)₂CO₃ bez prídavku činidla, s prídavkom 10 ml a 20 ml NH₄OH je zobrazené na obr. 7.

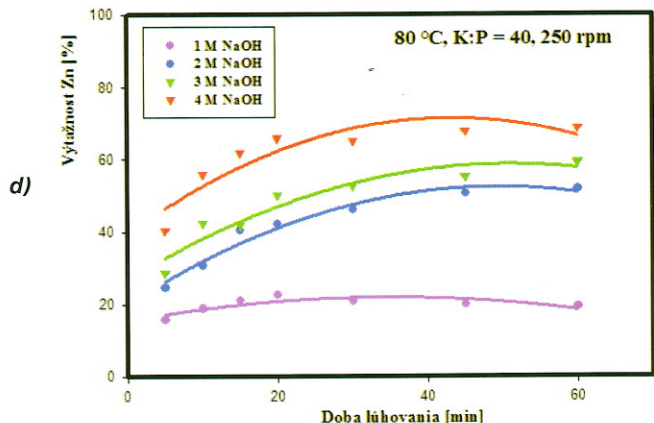
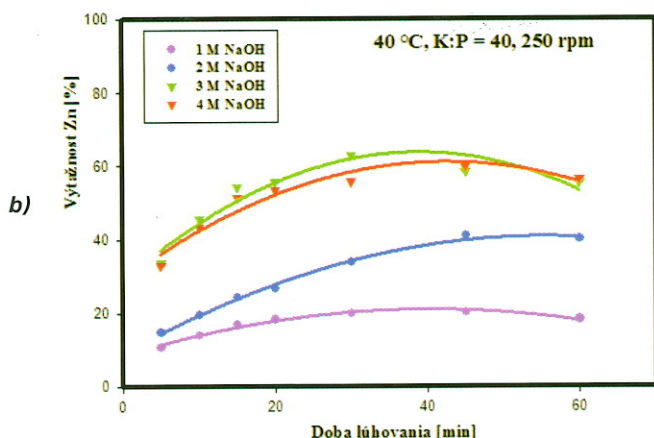


Obr. 7: Porovnanie výťažnosti Zn lúhovaním s/bez prídavku činidla

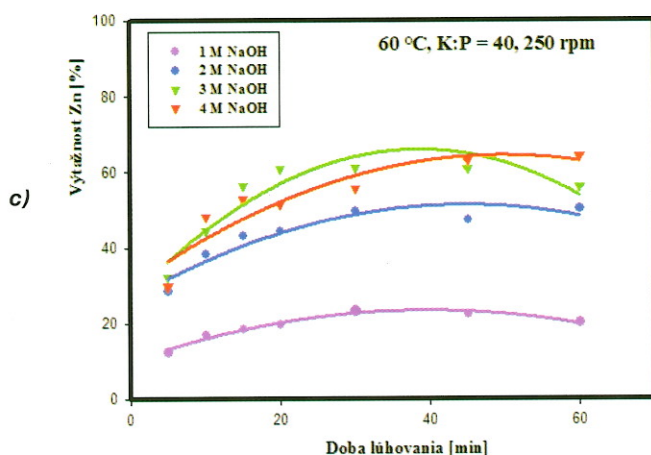
Na uvedenom obr. 7 možno vidieť jednoznačný nárast výťažnosti Zn do roztoku pri prídavku 10 ml NH₄OH a úplné lúhovanie zinku do roztoku prídavkom 20 ml činidla už v 10. minúte lúhovania.

Výsledky série lúhovania aktívnej hmoty v prostredí NaOH o rôznych koncentráciách a teplotách možno vidieť na obr. 8.





Obr. 8a a 8b: Lúhovanie aktívnej hmoty v NaOH o koncentrácií 1- 4 M pri teplote 20 °C (a) a 40 °C (b).



Obr. 8c a 8d: Lúhovanie aktívnej hmoty v NaOH o koncentrácií 1- 4 M pri teplote 60 °C (c) a 80 °C (d).

Ako jednoznačne vyplýva z obr. 8, lúhovanie pri teplote 80 °C sa z hľadiska výťažnosti Zn do roztoku preukázalo ako najefektívnejšie. Pri sledovaní vplyvu koncentrácie média možno zhrnúť, že za použitia 4 M roztoku sa dosiahla najvyššia výťažnosť zinku do roztoku. Sumárne možno zhodnotiť, že najvyššia výťažnosť za skúmaných podmienok sa dosiahla lúhovaním v 4 M médiu pri teplote 80 °C, a to 68 % Zn. Keďže sa nepodarilo dosiahnuť 100 %nú výťažnosť lúhovaním v hydroxidovom prostredí, vykonala sa RTG difrakčná fázová analýza filtračného koláča po lúhovaní.

Výsledky RTG difrakčnej analýzy sú zobrazené v tab. 4.

Z tab. 4 možno konštatovať, že počas lúhovania v použiteľnom médiu došlo k odlúhovaniu zinku do roztoku z fáz ako ZnO a Zn(OH)₂. Zvyškový zink zostal v nerozpustnej zlúčenine podvojného oxidu Zn a Mn tzv. hydro/hetaerolitu. Zinok sa z tejto fázy za stanovených podmienok ďalej nelúhoval, čoho výsledkom bolo dosiahnutie iba 68 % výťažnosti zinku.

Následne bolo realizované žihanie nerozpustného zvyšku po lúhovaní tzv. filtračného koláča s cieľom zistenia správania sa

Tab. 4: Výsledky RTG difrakčnej fázovej analýzy aktívnej hmoty po lúhovaní v NaOH

Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
00-025-0284	33	Carbon	0.730	C
01-071-2499	22	Zinc Manganese Oxide	0.706	ZnMn ₂ O ₄

Tab. 5: Výsledky RTG difrakčnej fázovej analýzy vzorky vyžihanej pri teplote 600 °C.

Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
01-077-2361	66	Iron Manganese Oxide	0.985	(FeO)0.198 (MnO)0.802
01-089-8487	36	Carbon	0.282	C
01-079-0208	30	Zinc Oxide	0.256	ZnO
01-077-0470	9	Zinc Manganese Oxide	0.316	ZnMn ₂ O ₄
00-001-1127	18	Manganese Oxide	0.263	Mn ₃ O ₄

Tab. 6: Výsledky RTG difrakčnej fázovej analýzy vzorky vyžihanej pri teplote 850 °C.

Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
01-075-0625	60	Manganese Oxide	0.727	MnO
00-026-1077	46	Carbon	0.487	C
01-079-0208	22	Zinc Oxide	0.081	ZnO
00-006-0540	13	Manganese Oxide	0.058	Mn ₂ O ₃

podvojného oxidu Zn a Mn nachádzajúceho sa vo vzorke. Sledovaný bol vplyv teploty žihania (600 °C, 700 °C a 850 °C) na rozklad tejto zlúčeniny, pričom sa predpokladal vznik fáz ZnO a MnO. Vzorky po žihaní boli podrobené RTG difrakčnej analýze s cieľom zistenia fázového zloženia (tab. 5 a tab. 6).

Z výsledkov RTG analýzy vyplýva, že vyžihanim vzorky pri teplote 600 °C a 700 °C nedošlo ku deštrukcii podvojného hydratovaného oxidu Zn a Mn (Zn₂Mn₄+3 O8!H₂O), iba ku odstráneniu chemicky viazanej vody za vzniku hetaerolitu (ZnMn₂O₄) a oxidov Mn a Zn.

Žihanim vzorky pri teplote 850 °C (tab. 6) došlo ku deštrukcii fázy hydrohetaerolitu za vzniku fáz MnO, ZnO a Mn₂O₃, čo potvrdila RTG difrakčná analýza. Tým, že došlo ku vzniku fázy ZnO, bolo by možné podrobiť túto vzorku druhému stupňu lúhovania v zásaditom prostredí s predpokladom, že Zn z prítomnej vzorky by prešiel do roztoku selektívne. Toto zistenie môže slúžiť ako odporúčanie pre ďalšie výskumy v budúcnosti.

ZÁVER

Pri posúdení efektivity toho ktorého procesu získavania Zn do roztoku majú v konečnom dôsledku hlavný vplyv ekonomické náklady spracovania, keď je potrebné na základe laboratórneho štúdia presne určiť náklady nutné na zavedenie priemyselnej prevádzky, ako aj predpokladané výnosy.

Pri týchto úvahách dochádza ku stretom záujmov, pretože veľkým fundamentálnym problémom sú práve prevádzky, ktoré nedokážu jednak pokryť náklady na spracovanie „odpadov“ vzhľadom k ich predajnej cene v porovnaní s cenou primárneho produktu. V druhom rade majú takéto produkty veľký problém kvalitatívne konkurovať produktom vyrobeným z primárnych surovín.

Sumárne možno zhodnotiť, že selektívne lúhovanie Zn do roztoku z použitých prenosných batérií je možné vykonať pomocou zásaditých roztokov, pričom 100 %-ná výťažnosť Zn sa dosiahla za týchto podmienok: lúhovanie v 2 M (NH₄)₂CO₃ s prídavkom 20 ml NH₄OH pri teplote 20 °C, po dobu 10 minút.

Lúhovanie v médiu NaOH viedlo k nižšej výťažnosti zinku do roztoku, a to max. 68 %. Z experimentov lúhovania aktívnej hmoty v NaOH možno dedukovať, že najvyššie výťažnosti sa dosiahli pri použitej koncentrácii média (4 M), pričom s narastajúcou teplotou narastala aj výťažnosť Zn do roztoku.

Bolo zistené, že žihanim filtračného koláča pri teplote 850 °C došlo ku rozkladu nerozpustnej zlúčeniny na jej lúhovateľné oxidy.

Podakovanie:

Táto práca vznikla za podpory projektu VEGA 1/0425/14.

Použitá literatúra:

- [1] Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES o batériách a akumulátoroch a použitých batériách a akumulátoroch, ktorou sa zrušuje smernica 91/175/EHS v platnom znení.
- [2] Vlastnosti a charakteristika zinku ako esenciálneho prvku [online]. Dostupné na internete: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Zinc-HealthProfessional/> [citované 8. 10. 2015].
- [3] European Portable Battery Association (EBPA) - The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by Batteries Directive 2006/66/EC. Batérie [online]. Dostupné na internete: <http://www.batterypoweronline.com/main/markets/batteries/the-worldof-alkaline-batteries/> [citované 18. 10. 2013].
- [4] ORÁČ, D., VINDT, T. : Druhotné suroviny a odpady, návody na cvičenia, Košice 2014, IBAN 978-80-553-1644-4.
- [5] VINDT, T., TAKÁČOVÁ, Z.: Charakteristika zinkových prenosných batérií pred ich ďalším spracovaním, Odpady – odborný časopis pre podnikateľov, organizácie, obce, štátnu správu a občanov, 3. číslo, 13. ročník, 2013
- [6] Delenie primárnych a sekundárnych článkov [online]. Dostupné na internete: <http://www.separujodpad.sk/index.php/obcan/ako-separovat/baterie-aakumulatory.html> [citované 18. 10. 2013].
- [7] Batérie [online]. Dostupné na internete: http://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries [citované 18.10. 2013].
- [8] Základné informácie o zinku, online dostupné na internete: http://www.zinc.org/basics/zinc_uses [citované 12.10.2013].
- [9] SAYILGAN, E.: A review of technologies for the recovery metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, vedecký výskum Hydrometalurgia 97 (2009) 158 – 166.
- [10] VELOSO, L. a kol.: Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries, Journal of Power Sources 152 (2005) 295 – 302.

- [11] DE MICHELIS, I. a kol.: Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinccarbon spent batteries, vedecký výskum, Journal of Power Sources 172 (2007) 975 – 983.
- [12] MARTA DE SOUZA, C. a kol.: Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, Journal of Power Sources 103 (2001) 120 – 126.
- [13] FREITAS, M. a kol.: Recycling manganese from spent Zn – MnO₂ primary batteries, Journal of Power Sources 164 (2007) 947 – 952.

Kolektív

POSLANCI V LIPTOVSKOM MIKULÁŠI ODMIETLI ZVÝŠENIE POPLATKOV ZA KOMUNÁLNY ODPAD

1. RADNICA NAVRHLA ZVÝŠENIE POPLATKU O 20 %

Liptovskomikulášska radnica navrhuje zvýšenie sadziieb niektorých daní a poplatkov. Zmeniť sa mal poplatok za komunálny odpad či poplatok za vyhradené parkovacie miesta.

Poplatok za komunálny odpad sa mal zmeniť z pôvodných 22,55 eur za osobu a rok na 27 eur. Dôvodom sú podľa vedenia radnice zvýšené náklady na odvoz komunálneho odpadu, ktoré vznikli po predčasnom uzatvorení skládky vo Veternej Porube v roku 2014, kedy sa odpad z Liptovského Mikuláša odvážal na vzdialenú skládku v Liptovskom Hrádku. „Mesto nezaťažilo obyvateľov celými nákladmi a aj po úprave poplatku pre obyvateľov bude naďalej doplácať za likvidáciu odpadu,“ konštatoval zástupca primátora mesta Liptovský Mikuláš Rudolf Urbanovič.

Ďalšia zmena sa mala týkať poplatku za vyhradené parkovacie miesto. Mesto navrhlo sadzbu 0,045 eura za meter štvorcový a deň (oproti terajším 0,035 eura) a pre taxislužby sadzba 0,055 eura za meter štvorcový a deň.

„Samospráva tieto miesta zriaďuje a zabezpečuje ich údržbu na svoje náklady. Výška súčasnej sadzby nepokrýva ani náklady na zriadenie takéhoto miesta,“ upozornil Gabriel Lengyel z oddelenia dopravy a životného prostredia mestského úradu.

„Pre naplnenie lítery zákona sa mení aj príplatok za podlažie pri viacposchodových stavbách. Zjednotili sme tiež okruh daňovníkov, pre ktorých bude platiť polovičná výška poplatku za garáž,“ uzavrela Anežka Makovická z oddelenia miestnych daní a poplatkov mikulášskej radnice.

Počas rokovania zastupiteľstva (12. novembra) sa však poslanci dohodli, že poplatok za komunálny odpad by mal ostať zachovaný.

„Reálne čísla v roku 2014 ukázali, že mesto malo so zneškodňovaním odpadu minulý rok zvýšené náklady až o 100 000 eur. Už v roku 2014 sa preto žiadalo zvýšiť poplatok za odpad. Bývalé vedenie však poplatok nenavýšovalo a toto bremeno padlo na plecia súčasnému vedeniu radnice,“ konštatovala hovorkyňa mesta Liptovský Mikuláš Viktória Čapčíková.

Opoziční poslanci odmietajú akékoľvek zvyšovanie poplatkov za odpad. „Žiadna reálna ekonomická analýza nebola

tomuto zastupiteľstvu predložená. Jediné, čo bolo predložené, bolo hádzanie viny za zvyšovanie poplatku tým, že predchádzajúce vedenie údajne nehospodárne riadilo odpadové hospodárstvo, čo nie je pravda,“ reagoval predseda opozičného poslaneckého klubu Vincent Kultán.

2. PRI TRIEDENÍ ODPADU NAŠLI MUNÍCIU, SEPARAČNÚ HALU EVAKUOVALI

Pri triedení vyseparovaného odpadu v priestoroch separačnej haly na najväčšom liptovskomikulášskom sídlisku Podbreziny našli 4. novembra municie.



„Na miesto sme vyslali pyrotechnika, ktorý prípad preverí. Zatiaľ sa však nič vážne nestalo, granát nevybuchol. Miesto je momentálne evakuované,“ informovala hovorkyňa Krajského riaditeľstva Policajného zboru v Žiline Jana Balogová. Polícia podľa nej koná podľa bežného postupu. „Evakuácia je vždy potrebná bez ohľadu na to, kde sa munícia nájde. Po príchode pyrotechnika, kontrole daného miesta a zaistení granátu nabehne prevádzka do klasického režimu,“ dodala žilinská krajská hovorkyňa.

Zo separačnej haly evakovali 19 pracovníkov liptovskomikulášskych Verejnospesných služieb spolu s aktívnymi pracovníkmi.

Zdroj: TASR