

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

## 1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- ODPADY OLOVA A ICH SPRACOVANIE J. Trpčevská, M. Laubertová, J. Pirošková, M. Dorková, K. Šándorová
- ENVIRONMENTÁLNO-EKONOMICKÉ ASPEKTY ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA Ing. Lenka Štofová, Ph.D.
- Z KOMUNÁLNEHO ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA Kolektív
- ROZVOJ CYKLO A ELEKTROMOBILITY V SLOVENSKÝCH MESTÁCH Kolektív
- LIDL V ROKU 2016 RECYKLOVAL 15 500 TON ODPADU Kolektív
- STARÝ MOBIL DO BEŽNÉHO SMETIAKA NA ODPAD NEPATRÍ Kolektív
- V PROJEKTE ZELENÁ DOMÁCOSTIAM NA PODPORU VYUŽÍVANIA OZE BUDÚ VYHLÁSENÉ ďALŠIE TRI KOLÁ Kolektív

## 2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- VLÁDA SCHVÁLILA NÁVRHY ZÁSADNÝCH NOVELIZÁCIÍ ZÁKONOV O ODPADOCH A O OVZDUŠÍ Kolektív
- APLIKAČNÁ NOVELA ZÁKONA O ODPADOCH MÁ ODBREMENIŤ MENŠÍCH PODNIKATEĽOV A ŽIVNOSTNÍKOV Kolektív
- APLIKAČNÁ NOVELA MÁ SFUNKČNÍŤ ZÁKON O ODPADOCH h. prof. Ing. František Mátel, CSc.
- POPLATOK ZA KOMUNÁLNE ODPADY NA ZÁPADNOM SLOVENSKU – V BRATISLAVSKOM KRAJI Ing. Martin Bosák, Ph.D.
- USMERNENIE MINISTERSTVA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY K NESPOTREBOVANÝM LIEKOM OD FYZICKÝCH OSÔB A ZDRAVOTNICKÝM POMÔCKAM
- INFORMAČNÝ MATERIÁL MINISTERSTVA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY K ZÁKONU Č. 79/2015 Z.Z. O ODPADOCH A O ZMENE A DOPLENENÍ NIEKTORÝCH ZÁKONOV V ZNENÍ NESKORŠÍCH PREDPISOV, TÝKAJÚCI SA NAKLADANIA S ODPADOVÝMI PNEUMATIKAMI
- SYSTEMATICKÁ PODPORA BUDOVANIA DREVENÝCH EKOLOGICKÝCH DOMOV S NÍZKOU SPOTREBOU ENERGIE Kolektív
- ZÁMER PODPORIŤ VÝSTAVBU DREVODOMOV SA MÔŽE MINÚT ÚČINKOM Kolektív
- KAUZA FORTISCHEM – ZNEČISTENIE RIEKY NITRA Kolektív
- VÝVOJ V KAUZE CHEMICKÁ SKLÁDKA VO VRAKUNI Kolektív
- PODOZRIVÁ ZMLUVA MEDZI ŠTÁTNOU OCHRANOU PRÍRODY A NEZISKOVOU ORGANIZÁCIOU KOMPLEXNÁ ZÁCHRANNÁ SLUŽBA Kolektív

## 3. SPEKTRUM

- ENVIROPODUJATIA PRE DETI A MLÁDEŽ Kolektív
- NA SLOVENSKU BY SA MALA ZRIADIŤ PRÍRODNÁ POLÍCIA Kolektív
- POZVÁNKA NA MEDZINÁRODNÚ VEDECKÚ KONFERENCIU TOP – TECHNIKA OCHRANY PROSTREDIA Ing. M. Horvat, Ph.D.
- DREVENÝ NÁBYТОK MÁ ANTIBAKERIÁLNE ÚČINKY Kolektív
- EURÓPSKA KOMISIA ROZŠÍRILA ZOZNAM NEPÓVODNÝCH INVÁZNYCH DRUHOV NA 49 Kolektív
- ORAVSKÁ POLHORA SA STAŁA DEDINOU ROKA Vďaka STAROSTLIVOSTI O ŽIVOTNÉ PROSTREDIE Kolektív
- ZAUJÍMAVOSTI ZO ZAHRANIČIA Kolektív



epos

ISSN: 1335-7808



9 771335 78004

16

Trpčevská, J.<sup>1)</sup>, Laubertová, M.<sup>1)</sup>, Pirošková, J.<sup>1)</sup>, Dorková M.<sup>1)</sup>, Šándorová, K.<sup>2)</sup>

## ODPADY OLOVA A ICH SPRACOVANIE

### ABSTRAKT

V roku 2015 sa vo svete vyrabilo 10,7 mil. ton rafinovaného olova. Toto množstvo zahŕňa výrobu olova z primárnych a sekundárnych zdrojov. Približne 55 % olova vyrobeného vo svete pochádza zo sekundárnych zdrojov. Recyklácia olova je spojená predovšetkým so spracovaním vyradených akumulátorov, ktoré sa vo všeobecnosti podieľajú na výrobe sekundárneho olova v rozsahu 80%. Cieľom článku je analyzovať odpady s obsahom olova a uviesť spôsoby ich spracovania.

**Kľúčové slova:** olovo, Pb odpady, Pb akumulátory, BAT technológia

### ÚVOD

Olovo poznali ho už starí Egypťania v období 5000 až 7000 rokov p.n.l.. Vyrábali z neho nádoby na uchovávanie vína, ololené potrubia pre transport vody, pokrývali ním strechy palácov a chrámov. Zlúčeniny olova patria medzi najstaršie pigmenty.

V súčasnosti sa olovo používa prevažne na výrobu akumulátorov, hlavne autobatérii. Použitie olova determinujú jeho charakteristické vlastnosti. Olovo je ľahký kov (merná hmotnosť je  $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ), najľahší medzi bežnými kovmi. Má nízku teplotu tavenia  $327^\circ\text{C}$ , je pomerne zlým vodičom tepla a elektriny. Keďže je veľmi mäkké a tvárne, má nízku pevnosť a v čistom stave sa využíva zriedka.

Pre zvýšenie pevnosti sa olovo leguje (v tzv. „tvrdom olove“ je hlavným legujúcim prvkom antimón). Významnú skupinu zlúčenín olova predstavujú spájky, kde sa olovo kombinuje hlavne s cínom.

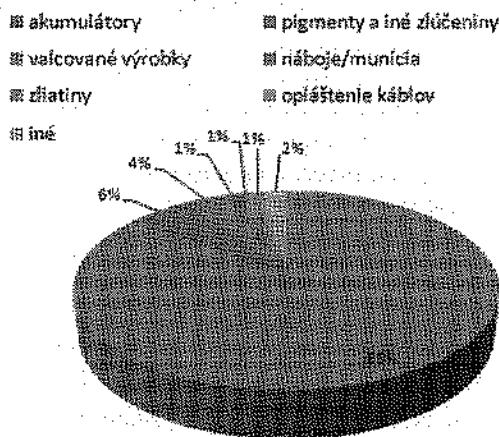
Olovo sa vyznačuje vysokou odolnosťou voči korózii. Vysoká miera hustoty sa využíva na ochranu proti žiareniu. Tradične sa používa na výrobu vzduchovkového streliva a loveckých nábojov.

Olovo a zlúčeniny olova sú jedovaté (nebezpečné sú hlavne olovnaté pary). Ide o najstarší priemyselný jed, ktorý patrí medzi významné kontaminanty životného prostredia. V posledných rokoch sa preto výrazne znížil obsah olova v benzíne a obmedzilo sa použitie olova aj v náterových hmotách.

### 1. SVETOVÁ PRODUKCIÁ OLOVA A JEHO POUŽITIE

Spôsoby využitia olova v roku 2014 sú znázomené na obr. 1. Graf spracovala Medzinárodná asociácia olova (v angl. „International Lead Association“):

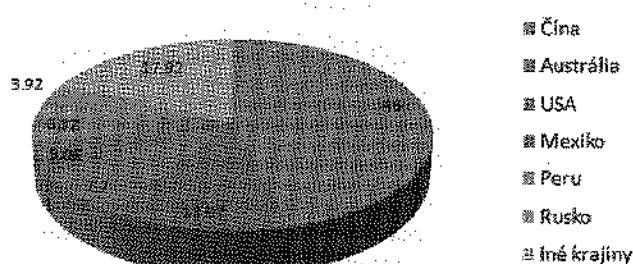
### Použitie olova



Obr. 1: Podiel využitia olova pre rok 2014

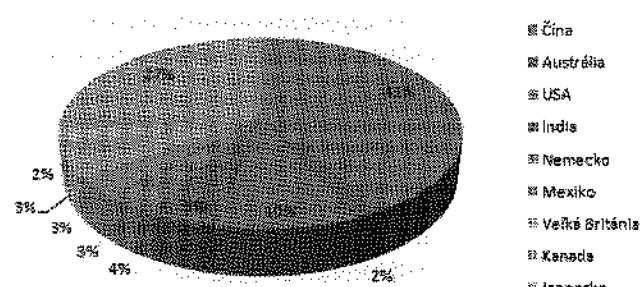
Tavenie olova z rúd je pomerne jednoduché a nevyžaduje veľké množstvo energie. To sa pozitívne odráža na relativne nižšej cene v porovnaní s ostatnými neželeznými kovmi. Na obr. 2 a obr. 3. sú uvedené podielu jednotlivých štátov na produkciu vytáženého a rafinovaného olova v roku 2015.

### Svetová produkcia vytáženého olova [%] v r. 2015



Obr. 2: Vytážené olovo v r. 2015

### Svetová produkcia rafinovaného olova [%] v r. 2015



Obr. 3: Rafinované olovo v r. 2015

<sup>1)</sup> Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Ústav recykláčnych technológií, Letná 9, 04200 Košice, Slovensko  
<sup>2)</sup> Technická univerzita v Košiciach, Fakulta báňstva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Ústav zemských zdrojov, Park Komenského 19, 04200 Košice, Slovensko, E-mail: martina.laubertova@stuv.tuke.sk

Olovo má najvyššiu mieru recyklácie zo všetkých bežne používaných kovov. Práve olovo, ruténium a niób sú kovy s najvyšším podielom šrotu v surovinách použitých pri ich výrobe. Výrobky z olova sú totiž ľahko identifikovateľné a zber na konci ich životnosti je ekonomický. Účinná a rozsiahla infraštruktúra pre zber a recykláciu použitých olovených akumulátorov (až 85 % predaných akumulátorov) existuje vo väčšine krajín.

Olovené akumulátory sa používajú nielen v motorových vozidlach, ale aj v sekačkách na trávu a golfových vozíkoch. Trakčné akumulátory sa nachádzajú vo vysokozdvížnych vozíkoch. Ako zálohový zdroj pre zariadenia v nemocničiach, poštách, v telekomunikácii, energetike, atď. sa používajú stanicné akumulátory.

Ďalších 5 až 6 % olova sa používa vo forme plechov v stavebnom priemysle, na ochranu pred žiareniom, na tienenie káblor a v ďalších špeciálnych aplikáciach, ako sú tlmiče zemetrasenia. To znamená, že približne 90 % olova zo všetkého olova sa používa v ľahko recyklateľných výrobkoch:

Odhaduje sa, že aspoň 85 % spotrebovaného olova možno recyklovať. Tento objem sa vo všeobecnosti v praxi nedosahuje. Niektoré výrobky z olova sa nerecyklujú, pretože to nie je ekonomicky výhodné alebo jednoducho preto, že to nie je praktické.

Objem sekundárneho olova však vzrástá. Tento nárast je podmienený legislatívnymi a ekonomickými faktormi. Údaje o množstve recyklovaných olovených akumulátorov sú dostupné len v niektorých krajinách. Vo všeobecnosti ide väčšinou o údaje odvodené na základe porovnania odhadov celkovej spotreby olova a celkového objemu sekundárnej výroby. Tieto hodnoty však môžu byť skreslené:

- medzinárodným obchodom s olovom z primárnej a sekundárnej výroby,
- dlhou dobou používania niektorých výrobkov, ktoré nebolí recyklované,
- celosvetovým nárastom spotreby, ktorý spôsobuje, že ani 100 % recyklácia by neuspokojila narastajúce požiadavky na množstvo olova.

Stále sa zlepšujúce systémy nakladania s odpadmi (odovzdávanie akumulátorov, smernice pre správne nakladanie s odpadmi zo zdemolovaných budov, starých automobilov, elektronického odpadu) vedú k zvyšovaniu podielu recyklovaného olova. Pri výrobe sekundárneho olova sa spotrebuje približne 35 až 40 % energie vynaloženej na výrobu primárneho olova z rudy. Recykláciou sa tiež znížuje rozptyl olova do okolitého prostredia a zachovávajú sa zdroje pre budúce generácie.

## 2. ZDROJE A TECHNOLÓGIE VÝROBY SEKUNDÁRNEHO OLOVA

Na rozdiel od výroby sekundárneho zinku alebo medi, ktorá využíva široký rozsah sekundárnych materiálov, recyklácia olova je spojená predovšetkým so spracovaním vyradených akumulátorov a dosahuje približne 85 % podiel pri výrobe sekundárneho olova. Olovené plechy, trubky, kaly, stery a úlety majú minoritnú úlohu pri výrobe sekundárneho olova.

Druh Pb odpadu určuje technológiu recyklácie. Ide najmä:

- použité olovené akumulátory,
- odpad mäkkého olova,
- zmiešaný odpad tvrdého a mäkkého olova,
- medené káble s Pb pláštom,
- Pb závažia (vyvažovacie telieska).

Odpad mäkkého olova je odpad, ktorý neobsahuje Sb, As, Cd, Zn, decht, olej, papier a pod. Minimálny obsah olova je 98 %, max. obsah Bi je 0,03 %. Väčšinou pochádza z ocelových plechov zo stavebného priemyslu, z opláštenia káblor a pod. Pb odpad pochádzajúci z opláštenia káblor má čistotu až 99,7 % a ak je zbavený olejov, predáva sa za ešte vyššiu cenu ako mäkké olovo.

Olovený plášť sa odstraňuje procesom tzv. stripovania. Tento typ odpadu zhodnocujú výrobcovia olovených ingotov, olovených zliatin a olovených plechov.

Zmiešaný odpad obsahuje mäkké aj tvrdé olovo, ktoré je legované antimónom. Obsah antimónu predstavuje problém pre výrobcov mäkkého olova a naopak – je vitané u výrobcov tvrdého olova, pretože získajú antimón, ktorý potrebujú pre výrobu tvrdého olova, za cenu Pb odpadu. Tento druh odpadu by nemal obsahovať stery, káble s oloveným pláštom, mosadzné armatúry ani rôzne olovom znečistené zlúčeniny.

Cistý Pb odpad v kovovej forme možno pretaviť v rafinačnom kotli. Bežnými nečistotami sú antimón, cin, med, zinok, železo a arzén. Taví sa pod vrstvou drevného uhlia pri teplotách 500 až 550 °C, pri vyšších teplotách dochádza k oxidácii olova.

Vyradené akumulátory (ako už bolo uvedené) sú hlavným zdrojom sekundárneho olova. Rozdiel medzi recykláciou olova a iných neželezných kovov je, že rozbijanie akumulátorov, pyrometalurgické spracovanie a rafinácia sa vyvinulo ako samostatné priemyselné odvetvie – oddelené od primárnej pyrometalurgickej výroby olova.

Metódy získavania olova zo sekundárnych zdrojov (najmä z olovených akumulátorov) však boli pôvodne odvodené z technológie primárnej výroby olova. Až v posledných rokoch boli vyvinuté špeciálne spracovateľské technológie pre spracovanie olovených akumulátorov.

Vzhľadom na to, že kovový podiel v akumulátoroch tvorí prevažne olovo, spracovanie olovených akumulátorov nepredstavovalo nikdy veľký technologický problém. Problémy vznikajúce pri výrobe sekundárneho olova v posledných rokoch súviseli najmä s prisnejšími environmentálnymi požiadavkami.

Výroba sekundárneho olova v moderných závodoch nepredstavuje významné zdravotné riziko pre miestne obyvateľstvo ani pre okolité prostredie, no ak by sa vyradené olovené akumulátory nerecyklovali, z hľadiska životného prostredia by predstavovali nebezpečný odpad. Pre ich zber a následnú manipuláciu sú určené špeciálne certifikované kontajnery.

Priemerná autobatéria má hmotnosť 13 kg, z toho približne 8 kg tvori olovo, pričom 40 % tvoria zliatiny a 60% zlúčeniny olova (tab. 1.) Samozrejme, že tento podiel sa mení v závislosti od typu akumulátora.

Tab. 1: Zloženie Pb akumulátorov

Zloženie typických olovených akumulátorov	%
Olovo (zlatiny) komponenty ( mriešky , póly, mostiky)	25 – 30 hm % z toho Pb 96 – 98 % a Sb 2 – 4 %, Ca < 0,5%
Elektrodová pasta ( $PbSO_4$ , $PbO$ , $PbO_2$ a Pb)	35 – 45 hm % z toho $PbSO_4$ 60 % $PbO$ ( $PbO_2$ ) 20 – 30 % Pb 1 – 2 %
Kyselina sírová (10 – 20 % $H_2SO_4$ )	10 – 25 hm %
Polypropylén	5 – 8 hm %
Iné plasty( PE, a pod.)	2 – 5
Iné materiály (sklo a pod.)	< 1

Z uvedeného vyplýva, že olovo je prítomné nielen v kovovej forme, ale aj vo forme zlúčenín, a to síranu a oxidov. Zatiaľ čo zložky obsahujúce kovy, teda Pb (Sb) vyžadujú iba tavenie, ďalšie zložky obsahujúce olovo vo forme zlúčenín musia podstúpiť procesy redukcie.

### 3. TECHNOLÓGIE SPRACOVANIA PB ODPADOV

Vo všeobecnosti sa pri výrobe sekundárneho olova uplatňujú dva základné výrobné postupy:

- **Prvý postup** je charakterizovaný priamym metalurgickým spracovaním celého nerozobratého akumulátora (bez kyseliny sírovej) v rozličných taviaciach zariadeniach s dodatočným rafinačným krokom.
- **Druhý postup** je založený na rozbití a rozobratí starých akumulátorov a separácii pasty, kovov a organických materiálov, to znamená, že využíva mechanickú úpravu. Potom sa uskutočňuje tavenie a redukcia v rozličných typoch pecí s dodatočným krokom rafinácie.

Procesy Varta a Bergsöe sú založené na spracovaní odpadu tavením bez počiatočnej separácie, to znamená priamym metalurgickým spracovaním. Existuje niekoľko postupov mechanickej úpravy akumulátorov pred procesom spracovania tavením. Odlišujú sa stupňom separácie jednotlivých komponentov akumulátorov. V priemyselnom rozsahu sú uplatňované procesy MA a CX.

Pri výrobe sekundárneho olova sa používajú rozličné pece: šachtové, rotačné, plameňové, elektrické a pece ISASMELT.

Najpoužívanejšou pecou pri výrobe sekundárneho olova z akumulátorov bez mechanickej úpravy, teda bez separácie, je šachtová pec. Po zaradení procesu úpravy (separácie) sa používa najčastejšie krátka rotačná pec. Šachtové pece vo všeobecnosti produkujú tvrdé olovo so zvýšeným obsahom antimónu, rotačné pece produkujú olovo s nižším obsahom antimónu.

Rotačné pece sú využívané hlavne v Európe a Kanade. Dlhé rotačné pece umožňujú kontinuálne tavenie, krátke rotačné pece pracujú diskontinuálne.

Plameňové pece boli v minulosti preferované v USA. Šachtové pece spalujú drahý koks, rotačné pece spaľujú buď olej, alebo plyn.

#### 3.1. VÝROBA SEKUNDÁRNEHO OLOVA V ŠACHTOVEJ PECI (PROCES VARTA)

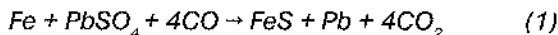
Tento postup vyuvinula dcérska spoločnosť nemeckej spoločnosti VARTA vyrábajúca akumulátory. Je založený na spracovaní celých akumulátorov po odstránení kyseliny sírovej v šachtovej peci. Touto technológiou sa vyrába sekundárne olovo nielen v Nemecku, Belgicku, Rusku, Švédsku, ale aj v susednom Česku.

Významným spracovateľom olovených odpadov v Českej republike postupom VARTA je spoločnosť Kovohutě Příbram, nástupnická, a.s.. Vyradené akumulátory najprv jednoducho rozbijú pádom na dno zbernej jamy a odstránia kyselinu. Pri filtrejci sa zachytí síran olovnatý, ktorý ide spolu so vsádzkou do pece. Kyselina sa odosiela buď na neutralizáciu prostredníctvom alkalických vôd, alebo na iné použitie.

Akumulátory sa miešajú s ostatnými odpadmi olova (väčšinou z výroby nových akumulátorov), koksom, vápencom, vrátnou troskou, železom a oxidmi železa a dávkujú sa do šachtovej pece. Do pece sa vháňa vzduch obohatený kyslíkom.

Horenie koku vo vsádzke spôsobuje tavenie kovového olova a redukciu zlúčenín olova. Proces je kontinuálny a prebieha pri teplote približne  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . V roztavenom stave sa surové olovo vďaka vyššej mernej hmotnosti oddeluje od trosky a klesá do spodnej časti pece, z ktorej vteká a odlieva sa do ingotov podobne ako troska.

Kovové železo zo šrotu reaguje s  $PbSO_4$  z pasty nasledovne (1):



Ked' troska s kamienkom stuhne, kamienok sa mechanicky oddeli od trosky. Možno ho použiť na výrobu kyseliny sírovej, alebo uložiť na skládku (vykazuje veľmi malú rozpustnosť). Silikátová troska má dobré mechanické a chemické vlastnosti a je využiteľná v stavebnom priemysle.

Pre tavenie drobných materiálov obsahujúcich olovo či ďalšie kovy (napr. cín a antimón) sa používajú krátke bubnové pece. Surové olovo sa následne rafinuje kyslíkom. Výsledné produkty – olovo a jeho zlatiny sa používajú hlavne na výrobu nových akumulátorov.

### 3.2. VÝROBA SEKUNDÁRNEHO OLOVA PROCESOM MA A CX

Táto technológia spočíva v úplnom rozdrobení akumulátorov a v následnom oddelení jednotlivých materiálov. Získavajú sa pritom olovené zlatiny kovovej mriežky, olovené pasty z ich výplne, kyselina a organické súčasti akumulátorov (polypropylén, ebonit, PVC, papier, sklo a pod.). Kovový materiál je jemného charakteru, a preto sa spracováva v krátkych bubnových peciach.

Oba procesy – MA a CX – používajú na rozbicie akumulátorov drvíčku kladivového typu. Rozbitý materiál prechádza sériou sít, mokrych triedičkov a filtrov, aby sa získali oddelené frakcie obsahujúce kovové komponenty, olovenú oxido-siranovú pastu, polypropylén, nerecyklovateľné plasty a ebonit a tiež zriedenú kyselinu sirovú.

Niektoré procesy využívajú ešte druhú drviacu fázu pred konečným spracovaním frakcie plastov. Polypropylén sa zväčša recykluje.

Ak pre kyselinu sirovú získanú z akumulátorov nie je žiadne lokálne uplatnenie, neutralizuje sa a vzniknutý síran sodný možno následne predávať. V súčasnosti sa v CX procese síranová pasta pred tavením odsíruje hydroxidom sodným alebo uhličitanom sodným. Odsírením pasty sa znížujú emisie  $\text{SO}_2$  do ovzdušia v priebehu tavenia.

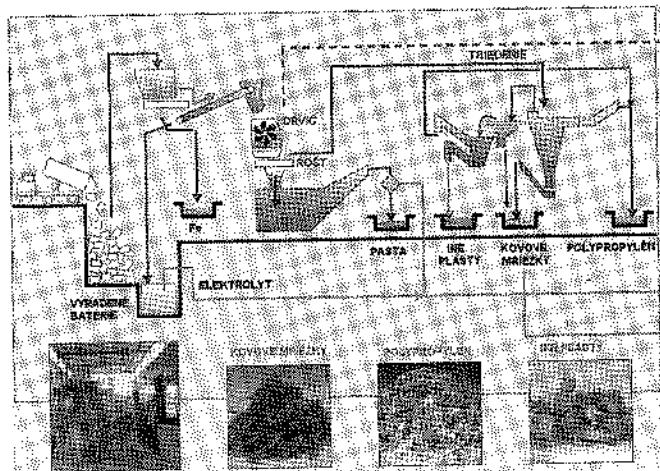
Síra obsiahnutá v paste ovplyvňuje nielen tvorbu  $\text{SO}_2$  plynov, ale aj výtažnosť olova, spotrebu prisad, množstvo vytvorennej trosky a spotrebu zemného plynu. Zistilo sa, že výtažnosť olova z tavenia odsírenej pasty je väčšia než z pasty s obsahom síry. Veľkou nevýhodou tohto procesu je vysoká náročnosť na vodné hospodárstvo.

Rozbieranie akumulátorov je založené na využití procesu Engitec CX (firma Engitec Impianti, Taliansko). Prevádzka CX môže mať rôznu spracovateľskú kapacitu - od 2 až do 25 ton akumulátorov/hodinu. Kladivovým drvícom sa dosahuje maximálne 50 mm veľkosť podrvených kusov. Podrvené akumulátory následne postupujú na mokré vibračné sítá s veľkosťou otvorov 0,8 mm, ktoré umožňujú prechod olovenej pasty cez otvory. Pasta sa zbiera v nádrži a mieša pred následnou desulfurizáciou (odsírením).

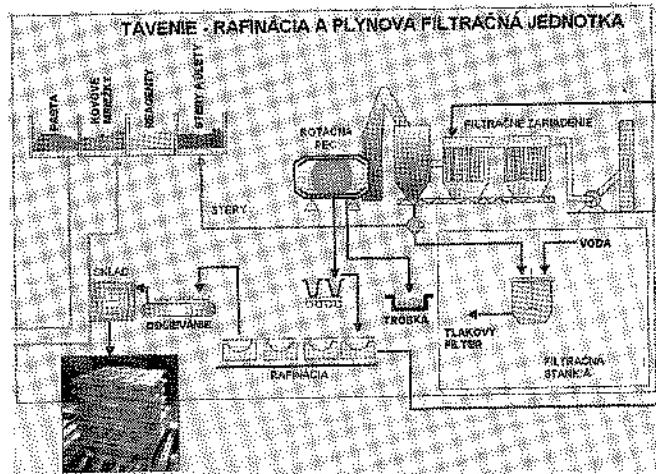
Podrvený materiál zachytený na site postupuje do hydrodynamického systému triedenia, pri ktorom dochádza k separácii jednotlivých zložiek, ako je polypropylén, kovové mriežky a póly, separátory a prípadne ebonit (v starších typoch akumulátorov). Postup drvenia a separácie zložiek je zobrazený na obr. 4.

#### 3.2.1. Odsírenie pasty

Pasta v kašovitej forme (čiastočne zbavená vody), ktorá obsoahuje oxidy olova a síran olovnatý, sa pumpuje do reakčnej

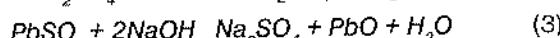
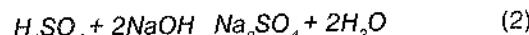


Obr. 4: Drvenie a separácia zložiek olovených akumulátorov



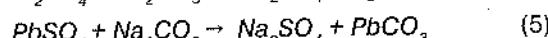
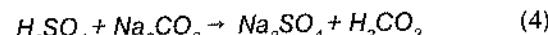
Obr. 5: Tavenie a rafinácia olova

nádoby spolu so zachytenou kyselinou a tekutým hydroxidom sodným. Počas tohto procesu prebiehajú nasledovné reakcie (2) a (3):



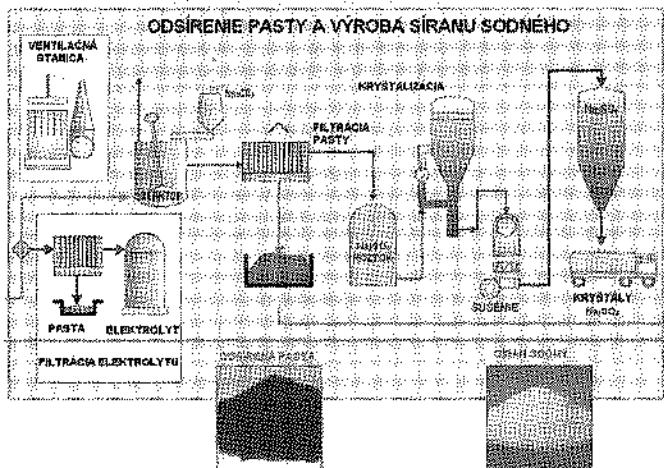
Oxidy olova zostávajú v suspenzii a po ukončení reakcií sa prečerpávajú do tlakového filtra. Filtračný koláč sa premýva (pre zníženie obsahu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a postupuje do priestoru, kde sa akumuluje pre následný proces tavenia a rafinácie (obr. 5). Roztok  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sa ďalej filtriuje a prečerpáva na ďalšie spracovanie v čistiarni odpadových vôd. Postup odsírenia pasty je zobrazený na obr. 6.

Na odsírenie pasty (ako už bolo uvedené) sa používa okrem  $\text{NaOH}$  aj  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pri použití  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prebiehajú nasledovné reakcie (4) a (5):



Produkty reakcií idú do filtračného lisu (kalolisu), kde dochádza k separácii tuhého  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  z roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Roztok

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  postupuje na kryštalizáciu a sušenie. Kryštalický síran sodný sa používa pri výrobe čistiacich prostriedkov.



Obr. 6: Postup odsírenia pasty a výroba síranu sodného

### 3.3. PROCES ISASMELT

Jednou z najmodernejších metód výroby sekundárneho olova je tzv. Isasmelt proces. ISASMELT® technológia je uznávanou metódou predovšetkým pri výrobe primárnej medi, no začala sa uplatňovať aj pri výrobe olova z koncentrátov, ale aplikácia pre recykláciu olovených akumulátorov je menej známa.

V súčasnosti sú vo svete inštalované dve Isasmelt technológie pre výrobu sekundárneho olova v priemyselnom rozsahu: v roku 1991 bola vo Veľkej Británii spustená prevádzka v Britá-

nia Refined Metals (BRM), Northfleet (ročná výroba sekundárneho olova dosahuje 30 000 ton), závod Metal Reclamation Industries (MRI), Palau Indah v Malajzii túto technológiu využíva od roku 2000 a ročne môže vyrobiť 40 000 ton sekundárneho olova.

## 4. NAKLADANIE S PB ODPADOM V SLOVENSKEJ REPUBLIKE

Podľa Katalógu odpadov sú odpady olova zaradené do nasledujúcich podskupín (tab. 2). V roku 2015 sa na Slovensku vyprodukovalo 1952,74 ton olovených batérii, z ktorých sa 72,91 % materiálovovo zhodnotilo. Najviac odpadu (16 06 01 – Olovené batérie), teda 7454,92 t, sa vyprodukovalo v roku 2009 (tab. 4). Podľa Registra zariadení na zhodnocovanie odpadu v SR majú povolenie na zhodnocovanie odpadu 160601 – Olovené batérie prevádzkovatelia zariadení uvedení v tab. 3.

Na Slovensku sú vybudované technologické zariadenia s doстатcoňou kapacitou na spracovanie všetkých druhov odpadov z akumulátorov a batérií. Najvýznamnejším spracovateľom olovených a prenosných batérií je MACH TRADE, spol. s r. o., Sereď. Podľa autora (Š. Kuča) spoločnosť v roku 2012 spracovala cca 9000 ton batérií a akumulátorov. Išlo o 100 % zhodnotenie na Slovensku vyzbieraných odpadov.

Podľa údajov o zbere a spracovaní batérií a akumulátorov v podobne rozvinutých štátach EÚ sa aj na Slovensku počíta so spracovaním až 20 000 až 25 000 ton ročne. Recyklačný limit EÚ sa v roku 2016 zvýšil na 45 % a pri jeho neplnení sa platia pokuty.

Tab. 2: Odpady olova zaradené podľa Katalógu odpadov

Číslo podskupiny, druhu a poddruhu odpadu	Názov podskupiny, druhu a poddruhu odpadu	Kategória odpadu
10 04	ODPADY Z TERMICKEJ METALURGIE OLOVA	
10 04 01	trosky z prvého a druhého tavenia	N
10 04 02	stery a peny z prvého a druhého tavenia	N
10 04 04	prach z dymových plynov	N
10 04 05	iné tuhé znečisťujúce látky a prach	N
10 04 06	tuhé odpady z čistenia plynov	N
10 04 07	kaly a filtračné koláče z čistenia plynov	N
16 06	BATÉRIE A AKUMULÁTORY	
16 06 01	Olovené batérie	N
17 04	KOVY VRÁTANE ICH ZLIATIN	
17 06 01	olovo	N

Tab. 3: Prevádzkovatelia zariadení na zhodnocovanie odpadu 160601 , Olovené batérie

Prevádzkovateľ	Obec	R-Kody
ALBAT, spol.s.r.o	Košice	R04
KOVOHUTY, a.s.	Krompachy	R04, R13
BOMAT s.r.o.	Veľké Orvište	R03, R04, R05,R11, R12, R13
MACH TRADE, spol. s.r.o.	Dolná Streda	R03, R04, R05

Tab. 4: Produkcia olovených batérií a ich materiálové zhodnotenie

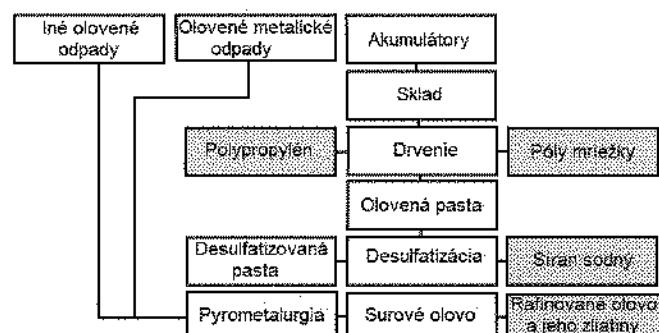
Rok	Produkcia odpadu v SR (16 06 01 – olovené batérie) [t]	Materiálové zhodnocovanie (okrem R1) [%]
2005	3165,45	68,94
2006	2480,56	68,11
2007	2944,76	58,77
2008	2309,34	44,11
2009	7454,92	87,82
2010	1475,5	54,32
2011	1736,74	74,08
2012	1760,36	80,35
2013	1754,8	75,69
2014	1391,05	64,75
2015	1952,74	72,91

## 4.1. SPRACOVANIE VYRADENÝCH AKUMULÁTOROV NA SLOVENSKU

Spoločnosť MACH Trade, s.r.o., vykonáva zhodnocovanie opotrebovaných olovených akumulátorov a ostatných olovených odpadov (obr. 7). Technológia zakúpená od spoločnosti ENGITEC Impianti, S.p.a. rieši recykláciu všetkých komponentov opotrebovaných akumulátorov a ich ďalšie praktické využitie. Ide o technológiu BAT systém uznávanú na celom svete. Slovenská republika je prvou krajinou z bývalého východného bloku, v ktorej bola táto technológia sprevádzkovaná.

Tavenie sa uskutočňuje v krátkej bublovej peci. Na vytvorenie potrebné tejploty slúži horák spaľujúci zemný plyn s kyslíkom. Kapacitné možnosti spracovania sú trojnásobne vyššie, ako je objem olovených odpadov v SR. Výsledné produkty sú:

- surové olovo,
- rafinované olovo čistoty 99, 97,
- zlatiny olova (podľa požiadavky zákazníka),
- cínovo-olovené pájky,
- polypropylén.



Obr. 7: Divízia spracovania olovených akumulátorov

Na triedenie batérií a akumulátorov používa svetovo jedinečnú X-RAY technológiu, ktorá umožňuje triedenie podľa chemic-

kého zloženia, čo je predpokladom pre vysokú recyklačnú efektivitu spracovania.

Materiálové zhodnocovanie batérií spočíva v ich rozdrvení, separácii jednotlivých frakcií a ďalšom spracovaní pyrometallurgickým spôsobom. Vo vyseparovaných frakciách sa nachádzajú rôzne neželezné kovy pochádzajúce z batérií: zinok, litium, nikel a železo.

## ZÁVER

Tento článok popisuje rôzne metódy a technológie spracovania odpadov obsahujúcich olovo, ako sú: technológia spracovania olova z olovených akumulátorov procesom VARTA a CX (Engitec), technológia spracovanie odpadov olova zo zvyškov z tavenia medi a tiež z tavenia olova a ocelového šrotu Xstrata ISASMELT a Outotec Kaldo Technologies.

Niektoré z týchto zariadení už dnes spĺňajú väčšinu nariadení v smernici EÚ o priemyselných emisiách pre najlepšie dostupné techniky vzhľadom na životné prostredie v odvetví neželeznych kovov, ktoré sa stanú povinne od roku 2020.

## Podákovanie:

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA MŠ SR 1/0442/17a Slovenskej agentúre pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV 14-0591.

## Literatúra:

- [1] Trpčevská, J., Laubertová, M.: Kovový odpad a jeho spracovanie. 1. vyd. - Košice: TU - 2015. - 130 s..
- [2] Laubertová M., Pirošková J., Dociová S.: The technology of lead production from waste. In: World of Metallurgy - Erzmetall. Vol. 70, no. 1 (2017), p. 47-54
- [3] Brown, T. J. at all.: World mineral production 2011-15, British Geological Survey. Nottingham 2017, p. 87
- [4] International lead association [online] [cit. 2017-07-07], dostupné na internete:<<http://www.ila-lead.org/>>

- [5] Kunický, Z.: Kovohutě Príbram nástupnícka, a.s.-integrovaná recyklácia odpadu těžkých a drahých kovů, In: Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, s. 220 – 225.
- [6] Technológia a spracovanie MACH Trade, s.r.o. [online] [cit. 2017-07-07], dostupné na internete:< [http://www.machtrade.sk/sk/My\\_Homepage\\_Files/Page1.html](http://www.machtrade.sk/sk/My_Homepage_Files/Page1.html)>
- [7] Pb Recycling. [online] [cit. 2013-12-01], dostupné na internete:< [http://www.engitec.com/it/pb\\_recycling/](http://www.engitec.com/it/pb_recycling/)>
- [8] Register zariadení na zhodnocovanie odpadu. [online] [cit. 2017-07-07], dostupné na internete:<<https://www.enviroportal.sk/informacny-system-zp/informacie-systemy-1/zariadenia-na-zhodnocovanie-odpadu>>
- [9] Zákon č.79/2015 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov
- [10] Vyhláška č.365/2015 Z. z. ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov
- [11] M.E.R.G.E.[online] [cit. 2013-12-01], dostupné na internete:< <http://www.merge.sk/>>
- [12] Kuča, Š.: Súčasný systém zberu a spracovania ďoprebovaných akumulátorov a batérií je funkčný a udržateľný. Odpady 8, 2013 s. 22-23.

Ing. Lenka Štofová, PhD.

## ENVIRONMENTÁLNO-EKONOMICKE ASPEKTY ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA

### ABSTRAKT

Ochrana životného prostredia je tému, ktorá neustále získava na významnosti. Závažnosť všetkých environmentálnych aspektov, ktorým nie je venovaná dostatočná pozornosť, sa postupne zvyšuje, ba stupňuje.

Jednou z dôležitých oblastí environmentálnej problematiky je aj odpadové hospodárstvo. Prioritou, ktorá je v hierarchii odpadového hospodárstva na prvom mieste, je predchádzanie vzniku odpadu. Recyklácia, spaľovanie alebo skládkovanie sú len sekundárnymi liešeniami, ktoré problém s rastom množstva odpadu neriešia. S produkciou odpadu súvisia ďalšie problémy, napr. emisie škodlivín do ovzdušia, vody a pôdy, tvorba skleníkových plynov na skládkach aj počas prepravy odpadu, nevratné čerpanie cenných surovín a strata vzácnych zdrojov, ktoré by mohli byť zhodnotené. Aktívna politika prevencie by riešila aj tieto oblasti.

Slovenská republika zapracovala hlavné ciele stanovené v oblasti odpadov pre členské štáty Európskej únie do Plánu odpadového hospodárstva SR. Tento dokument označuje predchádzanie vzniku odpadov za jednu z najdôležitejších oblastí, ktorou je nutné sa v rámci odpadového hospodárstva zaoberať, no nestanovuje žiadne konkrétné ciele a nevymedzuje potrebné finančné prostriedky.

Ani nízke environmentálne povedomie občanov a absencia jasne definovanej zodpovednosti za odpad neprispieva k realizácii politiky prevencie. Zlepšenie súčasnej situácie a reálne zavádzanie konkrétnych aktivít smerom k prevencii predpokladá spoluprácu všetkých segmentov spoločnosti, a zmenu v správaní výrobcov, domácností a ďalších subjektov.

### ÚVOD

Životná úroveň človeka je mimo pozitívnych stránok, ako je uspokojovanie hmotných aj nehmotných potrieb (napr. uspokojovanie potrieb v oblasti športových záujmov, kultúry, cestovania, vzdelávania alebo nadobúdania výrobkov, tovaru a

služieb, ktoré človek potrebuje), ovplyňovaná aj nárohom nezamestnanosti, rastom spotreby energie a zvyšovaním cien takmer celého sortimentu ponúkanych produktov, ktorý sa neustále kvantitatívne aj kvalitatívne rozširuje.

Nároky kladené na firmy i malých podnikateľov sú čoraz vyššie a šance uspieť v konkurenčnom boji nižšie. V záujme konkurenčieschopnosti musia podniky vynakladať čoraz vyššie sumy na prieskum trhu, resp. požiadaviek potenciálnych zákazníkov a v rámci reklamy investovať aj do vývoja obalu každého produktu – nie len do dizajnu, ale aj do kvality, povrchovej úpravy a druhovej rozmanitosti aplikovaných materiálov. Zákonitý rast množstva použitých obalov zvyšuje produkciu odpadov s adekvátnymi, teda negatívnymi dopadmi na stav životného prostredia, ktorému donedávna nebola venovaná dostatočná pozornosť.

Nedostatočne usmerňovaný rozvoj priemyslu sa negatívne prejavil v nevhodnom odpadovom a vodnom hospodárstve. Znečistením vody a ovzdušia zásadne ovplyvnili aj poľnohospodárstvo a lesné hospodárstvo, a to najmä v dôsledku poškodzovania lesov a znehodnocovania poľnohospodárskej pôdy.

V priebehu deväťdesiatych rokov došlo vďaka spoločenským a ekonomickým zmenám k zlepšeniu kvality vód aj ovzdušia, no rast výroby a spotreby a zvýšená migrácia obyvateľstva, tovaru a surovín vytvára nové tlaky na životné prostredie. V uplynulom desaťročí sa preto prijali a zaviedli nové opatrenia s pozitívnymi efektmi pre celú spoločnosť vrátane oblasti hospodárenia s odpadmi.

### 1. EKONOMICKÉ ASPEKTY ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA

Odpadová problematika má ekologickú aj ekonomickú stránku, pretože produkciu odpadov v rozhodujúcej miere ovplyňujú permanentný ekonomický rast, ktorý je cieľom ekonomov, a požiadavky na efektivnosť, teda ziskosť výroby, ktoré ekológovia považujú za hlavné príčiny znečisťovania životného prostredia.