
**CENTRUM SPRACOVANIA ODPADOV KATEDRY NEŽELEZNÝCH KOVOV
A SPRACOVANIA ODPADOV HUTNÍCKEJ FAKULTY TECHNICEJ UNIVERZITY
V KOŠICIACH**

Havlík T.

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Centrum spracovania odpadov,
Katedra neželezných kovov a spracovanie odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko,
e-mail: tomas.havlik@tuke.sk, www. censo.sk*

**CENTRE OF WASTE PROCESSING OF DEPARTMENT OF NON-FERROUS
METALS AND WASTE TREATMENT OF METALLURGICAL FACULTY OF
TECHNICAL UNIVERSITY OF KOSICE, SLOVAKIA**

Havlík T.

*Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Centre of Waste Processing, Department
of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Letna 9, 042 00 Košice, Slovakia,
e-mail: tomas.havlik@tuke.sk, www. censo.sk*

ABSTRAKT

Problematické miesta spracovania odpadov na Slovensku sú: relatívne nízka úroveň vedeckého poznania, nízka úroveň analytických metód, nevyužívanie najvhodnejších a/alebo BAT technológií, roztrieštenosť výrobných kapacít, relatívne malé možnosti konečného spracovania poloproduktov alebo separovaných zložiek druhotných surovín alebo uplatnenia samotných produktov spracovania odpadov, nevhodná logistika. Pre riešenie tejto situácie je nutné využívať viac sofistikované metódy. V príspevku sa popisujú aktivity Centra spracovania odpadov Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach so zvláštnym ohľadom na možnosti recyklácie použitých prenosných batérií a akumulátorov.

ABSTRACT

The weak points of waste processing in Slovakia are: relatively low level of scientific knowledge, low level of analytical methods, not using of most suitable and/or BAT technologies, fractionalism of production capacities, relatively small possibilities of finalization of waste processing products, unsuitable logistics. It is necessary to use more sophisticated methods to solve this situation. The activities of the Centre of Waste Processing of the Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment of Metallurgical Faculty of Technical University of Kosice, Slovakia with special respect on the recycling of spent portable batteries and accumulators are described in this contribution.

Keywords: waste processing, research, recycling, battery, accumulator

1. ÚVOD

Významným prejavom negatívneho zásahu človeka do prírody je tvorba odpadov, pričom ich množstvo významne narastá s nárastom populácie. Ani Slovensko nie je v tomto

ohľade výnimkou. Environmentálne problémy Slovenska sa významne zviditeľnili až po zmene politického systému. Keďže dovtedy nebol tento problém medzi prioritami, musel sa za novej situácie riešiť prakticky od základu. Plnú váhu však nadobudol až po vstupe Slovenska do EÚ a prijatím množstva smerníc a odporúčaní sa tieto problémy musia intenzívne riešiť vo všetkých smeroch. Problém spracovania odpadov je špecifický tým, že odpady na jednej strane ohrozujú životné prostredie, ale z viacerých dôvodov ich spracovanie nebýva ekonomicky efektívne. Na druhej strane však odpady obsahujú cenné zložky, mnohokrát vo väčšom množstve, ako v prírodných surovinách. Problém je v tom, že zloženie odpadov takmer vždy vylučuje konvenčné spracovanie, ktoré je dobre prepracované a má hlbokú tradíciu. Vzhľadom na rozptýl, heterogenitu, obsah zložiek a podobne je množstvo aktivít zameraných predovšetkým na komunálny odpad, resp. na zložky separovaného zberu komunálneho odpadu.

Stratégiu spracovania odpadov možno obecné rozčleniť do dvoch základných smerov – zberu a triedenia komunálneho odpadu, alebo separovaných zložiek tohto odpadu a ich konkrétneho prepracovania s cieľom získania užitočných zložiek. Strategickým ponímaním sa potom stáva snaha zhodnotiť všetky zložky spracovávaného odpadu a ich návrat do opätovného používania.

Najslabšie miesta v komplexnom spracovaní odpadov v súčasnosti možno obecné charakterizovať nasledovne:

- relatívne nízka úroveň vedeckého poznania;
- nízka úroveň analytických metód;
- nevyužívanie najvhodnejších a/alebo BAT technológií;
- roztrieštenosť výrobných kapacít;
- relatívne malé možnosti konečného spracovania poloproduktov alebo separovaných zložiek druhotných surovín alebo uplatnenia samotných produktov spracovania odpadov;
- nevhodná logistika.

Výsledkom je, že v súčasnosti zatiaľ neexistujú stabilizované a dobre prepracované technológie spracovania odpadov do finálnej podoby.

Pred dosiahnutie sofistikovanejších a efektívnejších výsledkov spracovania odpadov je z dlhodobého hľadiska potrebné komplexne zmeniť prístup ku spracovaniu odpadov a týka sa to ako priemyselných, tak aj komunálnych odpadov. Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty technickej univerzity v Košiciach uplatňuje tento prístup nasledovne:

Základnú tézu tvorí fakt, že na odpad sa nenazerá ako na nepotrebnú vec, ktorej sa jej držiteľ chce zbaviť, ale ako na cennú druhotnú surovinu. Dlhoročná úspešná tradícia katedry je založená na spracovaní rúd a koncentrátov neželezných kovov pre potreby hutníckej prvovýroby. V tejto dlhobodej tradícii sa na pracovisku študujú a úspešne aplikujú poznatky o vlastnostiach a štruktúre prvotných vstupných surovín na výrobu a spracovanie kovov a iných materiálov až do požadovanej podoby a požadovaných vlastností. Tieto poznatky a tradícia sa potom aplikujú na druhotné suroviny. Samozrejme, je to omnoho ťažšie ako u prvotných surovín, pretože druhotné suroviny sú omnoho heterogénnejšie a anizotropnejšie ako suroviny prvotné. Univerzálne riešenie síce neexistuje, ale postupnou salámovou metódou sa dosahujú čoraz lepšie výsledky.

Na tomto základe sa na Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov vybuďovalo a od roku 2003 prevádzkuje laboratórium pod názvom Centrum spracovania odpadov CENSO [1], určené na skúmanie možností spracovania odpadov s pohľadom na odpad

ako na druhotnú surovinu a jej následné využitie sofistikovanými metódami. Pri práci sa aplikujú najmodernejšie spôsoby vedeckého poznania a snahou je, okrem vývoja nových technológií, na požiadanie odberateľa preskúmať chovanie sa odpadu v procese jeho spracovania a stanoviť know-how optimálneho postupu spracovania.

Z hľadiska formálneho sa pozornosť na pracovisku venuje tuhým odpadom a to ako priemyselným, tak aj komunálnym. Problematika priemyselných odpadov sa potom delí na odpady kovové, teda šrot, či už na báze železa a jeho zliatin, alebo neželezných kovov a ich zliatin. Ďalšou skupinou sú priemyselné odpady na báze nekovov, takých ako popoly, stery, úlety, kaly, trosky a podobne.

Problematika komunálneho odpadu sa z tohto hľadiska delí do oblastí domového odpadu a problematiky zložiek separovaného zberu. V ponímaní pracoviska pokrývajú sféry záujmu všetky druhy tuhých odpadov, ako sklo, papier, organické zvyšky, plasty, kombinované materiály, elektronický šrot, t.j. všetko podľa spoločenského záujmu a aktuálnej potreby, ale vzhľadom na históriu pracoviska sa najvyšší záujem venuje odpadom z obsahom kovov a ich spracovanie, či recykláciu.

Hoci je história laboratória CENSO krátka, laboratórium sa dobrým spôsobom etablovalo vo sfére spracovania odpadov. Okrem niekoľkých úspešne vyriešených úloh a ich uvedení do prevádzkovej polohy, bolo Centrum ocenené cenou Odpadového hospodárstva Zlatý mravec za rok 2007 v kategórii Inovatívne riešenie a následne v roku 2008 bola pracovníčke laboratória udelená podpredsedom vlády SR a ministrom školstva cena Cena za vedu a techniku za rok 2008 v kategórii Osobnosť vedy a techniky do 35 rokov.

V zmysle uvedeného je jasné, že problematika spracovania a recyklácie použitých prenosných batérií a akumulátorov je veľmi blízka zameraniu laboratória CENSO vzhľadom na obsah železa a neželezných kovov, ako aj iných zložiek. Keďže táto problematika nebola a nie je dodnes na Slovensku riešená, rozhodlo sa, že v prvom rade je nevyhnutné urobiť analýzu problému a po tejto navrhnuť konkrétne postupy riešenia. Angažovanosť CENSA vyplynula aj z prijatia Smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES zo 6. 9. 2006 o batériách a akumulátoroch a použitých batériách a akumulátoroch [2], ktorú Slovensko prijalo v septembri 2008. Táto smernica zaväzuje 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 (čl. 12 Spracovanie a recyklácia), ďalej v tom, že členské štáty povzbudzujú vývoj nových technológií recyklácie a spracovania a podporujú výskum metód recyklácie všetkých typov batérií a akumulátorov, ktoré sú priaznivé pre životné prostredie a nákladovo efektívne (čl. 13 Nové technológie recyklácie) a napokon že, členské štáty zašlú Komisii správu o vykonávaní tejto smernice každé tri roky (čl. 22 Vnútroštátne správy o vykonávaní).

K tomuto smerujú nielen aktivity CENSA, ale aj usporiadanie tejto konferencie.

Aj jeden z posledných materiálov Komisie európskych spoločenstiev *Iniciatíva v oblasti surovín* z novembra 2008 [3] jasne deklaruje nutnosť recyklácie batérií a akumulátorov, keď hovorí: *"EÚ je vo veľkej miere závislá od dovozu kovov používaných v špičkových technológiách, tzv. high-tech kovov, akými sú napr. kobalt, platina, vzácne zeminy a titán..... Tieto kovy zohrávajú rozhodujúcu úlohu pri rozvoji inovačných „environmentálnych technológií“ na podporu energetickej účinnosti..... Elektrické hybridné autá potrebujú lítiové batérie..... V kontexte obmedzeného prístupu k zdrojom a vysokej závislosti od dovozu sú pre sociálny a hospodársky rozvoj dôležité stratégie na posilnenie efektívnosti zdrojov, recyklovania*

a opätovného použitia. Výhodou recyklovania je to, že prispieva k energetickej účinnosti, najmä v prípade kovov, kde je výroba založená na druhotných surovinách (šrot) vo významnej miere energeticky účinnejšia ako výroba založená na prvotnej surovine".

Z analýzy súčasného stavu spracovania a recyklácie použitých prenosných batérií a akumulátorov PPBA vyplýva, že recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov sa obecnne realizuje troma hlavnými spôsobmi, a to: hydrometalurgicky, pyrometalurgicky kombinovaným spôsobom. V rámci Európskej únie najaktívnejšie vystupujú spoločnosti, ktoré sú združené v Európskej asociácii recyklátorov batérií (European Battery Recycling Association, EBRA). Väčšina z 18 členov používa vysokoteplotné postupy - pyrometalurgické procesy, tepelné spracovanie a vákuovú destiláciu menšina hydrometalurgické procesy, ako to udáva Tab. 1.

Tab.1 Spracovatelia PPBA a ich aktivity [4]

spoločnosť	krajina	proces	aktivity	kapacita ton/rok
Citron	F, CH	pyro	ZnMn, ZnC, Li, OEEZ	130000
Valdi	F	pyro	ZnC, ZnMn,	10000
Redux Recycling GmbH	D	pyro	ZnC, ZnMn, NiMH	8000
Erachem Comilog	B	hydro	čierna hmota	6500
Batrec Industrie AG	CH	pyro	všetky články	5000
Accurec GMBH	D	pyro	všetky články	4000
Revatech	B	hydro, hydro/pyro	ZnMn, ZnC,	4000
Umicore	B	pyro	NiMH, LiOn, LiPolymer	3000
Xstrata Nickel International Ltd.	B, CND	pyro	LiOn, NiMH	3000
Fernwärme Wien GMBH	A	pyro	všetky články	3000
Pilagest S.L	E	hydro	všetky články	2000
Tecnicas Reunidas, S.A.	E	hydro	ZnMn	2000
G&P Batteries	UK	hydro	ZnC, ZnMn	1500
Saft AB	SE	pyro	NiCd, NiMH	1500
SNAM	F	pyro	NiCd, NiMH, LiOn	1400
MBM (Mercure Boy Manufacture)	F	pyro	gombíkové, CRT	300
Recupyl	F	hydro	všetky články	110
Recypilas, S.A./Indumetal	E	pyro	gombíkové články	45

Celkové množstvo spotrebovaných batérií a akumulátorov na európskych trhoch je približne 240 000 ton. Z Tab. 1 vyplýva, že celková spracovateľská kapacita v Európe je zhruba 186000 ton ročne, avšak v roku 2007 sa spracovalo v týchto kapacitách iba 31 079 ton použitých prenosných batérií a akumulátorov [5], čo znamená, že zrecyklované množstvo predstavuje iba 13 % celkového množstva PPBA.

Ďalším významným faktom, vyplývajúcim z Tab. 1 je, že PPBA sa väčšinou spracovávajú priamymi pyrometalurgickými procesmi. Týmito procesmi je možné pomerne jednoducho zrecyklovať oceľ, prípadne spolu s Mn z alkalických batérií v podobe feromangánu a zároveň využiť energetickú časť, čím sa pomerne jednoducho naplní smernica o 50 % materiálovom zhodnotení PPBA. Tento materiál však reprezentuje heterogénnu zmes, v ktorej je zastúpené množstvo ďalších kovov. Tab. 2 zobrazuje chemickú analýzu prenosných batérií a akumulátorov.

Tab.2 Chemická analýza prenosných batérií a akumulátorov

	batérie								akumulátory		
	negombíkové			gombíkové					Ni/ Cd	Li Ion	Ni/ MH
	alkal/ Mn	Zn/ C	Li/ Mn	Zn/ vzduch	Hg/ O	Li	alkal.	Ag/ O			
ocel'	24.8	16.8	50	42	37	60	37	42	35	22	20
lítium	-	-	2	-	-	3	-	-	-	3	
mangán	22.3	15	19	-	1	18	23	2	-	-	1
kadmium	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	
kobalt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	4
olovo	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	
nikel	0.5	-	1	-	1	1	1	2	22	-	35
zinok	14.9	19.4	-	-	14	-	11	9	-	-	1
hliník	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
ortuť	-	-	-	1	31	-	0.6	0.4	-	-	-
striebro	-	-	-	-	-	-	-	31	-	-	-
iné kovy	1.3	0.8	-	-	-	-	-	4	-	11	10
alkálie	5.4	6	-	4	-	-	2	1	2	-	4
KOH	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
uhlík	3.7	9.2	2	1	1	2	2	0.5	-	13	-
papier	1	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
plasty	2.2	4	7	4	3	3	6	2	10	-	9
vlhkosť	10.1	12.3	-	10	3	-	6	2	5	-	8
iné nekovy	14	15.2	19	3	7	13	14	4	11	28	8

Z teórie hutníckych procesov je známe, že neželezné kovy majú tendenciu vytvárať so železom zliatiny, čo je pre finálny produkt prakticky neprijateľné, a zároveň majú vyššiu afinitu ku kyslíku, ako železo. Tab. 3 zobrazuje hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej energie ΔG° tvorby oxidov jednotlivých kovov pri teplote tavenia železa. Záporné hodnoty ΔG° hovoria o tom, že za daných podmienok vzniká uvedený produkt, pričom čím je táto hodnota zápornejšia, tým je väčšia pravdepodobnosť vzniku danej zlúčeniny.

Tab.3 Termodynamická pravdepodobnosť vzniku oxidov kovov pri teplote tavenia železa

Reakcia	teplota [°C]	ΔG° [kJ/mol]
$2 \text{ Al} + 1.5 \text{ O}_{2(\text{g})} = \text{Al}_2\text{O}_3$	1535	-1095.244
$4 \text{ Li} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ Li}_2\text{O}$		-361.666
$3 \text{ Co} + 2 \text{ O}_{2(\text{g})} = \text{Co}_3\text{O}_4$		-221.532
$\text{Mn} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{MnO}_2$		-191.502
$2 \text{ Zn} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ ZnO}$		-161.455
$2 \text{ Fe} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ FeO}$		-148.386
$2 \text{ Ni} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ NiO}$		-78.638
$2 \text{ Cd} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ CdO}$		-76.41

Pre proces tavenia je nutná prítomnosť kyslíku pre horenie paliva. V tom prípade oxiduje aj železo, preto je snaha v pecnom agregáte udržať redukčné podmienky alebo nízko oxidačné. V takomto prípade oxidujú predovšetkým prvky s vyššou afinitou ku kyslíku, čiže tie,

ktoré majú hodnotu ΔG° tvorby oxidu zápornejšiu ako FeO. Kovy ako Zn, Pb, Cd prchajú v kovovej alebo oxidickej forme už pri často oveľa nižších teplotách. Nikel tvorí so železom zliatinu. Podiely papieru a plastu vyhorevajú a prispievajú pozitívne k energetickej bilancii procesu. Pri tavení vzniká potom tavenina ocele, prípadne podľa nastavených podmienok vzniká zliatina železa s niektorými prvkami (Mn, Ni, Co,...) a ostatné kovy zoxidujú a zachytávajú sa v troske, alebo prchajú v kovovej, alebo oxidickej forme. Prítomné alkálie podliehajú termickej disociácii a následnej oxidácii alkalických kovov, ktoré sa zachytávajú do trosky ale tiež nepriaznivo pôsobia na výmurovku pecného agregátu.

Takáto robustná metóda síce ponúka výhody použitia známeho a relatívne jednoduchého procesu, ale na druhej strane vznikajú produkty ako troska a úlety s obsahom ťažkých kovov, čiže nebezpečné odpady, podliehajúce zvláštnemu režimu nakladania. Navyše, kovy v nich obsiahnuté sú prakticky stratené, pretože ich opätovné získanie z trosiek a úletov vyžaduje ďalšie energeticky a technologicky náročné procesy. Pritom by sa táto stránka nemala vôbec zanedbávať, najmä z dôvodov ich dostupnosti a následne ich ceny na trhu.

Obsah neželezných kovov v ich primárnych surovinách je relatívne nízky – kým bežná železná ruda obsahuje okolo 35 – 55 % železa v relatívne čistej oxidickej forme, obsahy neželezných kovov sú omnoho nižšie. Pre ich získanie sú potrebné komplikované upravárenské a hutnícke procesy, čo sa pochopiteľne premieta do ceny kovov. Tab. 4 uvádza zastúpenie niektorých neželezných kovov vo svojich rudách a cenu kovov podľa LME.

Tab.4 Zastúpenie neželezných kovov v rudách a ich cena

kov	zastúpenie v rude [%]	cena kovu LME [US\$/kg]
Zn	< 10	1.4
Ni	< 5	10
Cu	<1	4.0
Co	0.05 – 0.3	50
Sn	< 1	13
Pb	0.5 – 15	1.1
Hg	0.15 - 0.5	4
Ag	$\sim 10^{-4}$	36

Ďalší problém, ktorý je nutné riešiť pri spracovaní PPBA je ich absolútne množstvo. Pokiaľ bude toto množstvo podkritické, prevádzka pyrometalurgických agregátov nebude možná, keďže tieto zákonite musia bežať v nepretržitom režime. Istou výhodou je však fakt, že vsádzku možno pripraviť z rozličných vstupov, čiže PPBA by potom tvorili len časť vsádzky. Nevýhodou však samozrejme bude zriadenie vsádzky a tým aj ďalšia možná strata prítomných neželezných kovov. Navyše, zloženie PPBA sa pomerne dynamicky vyvíja a mení. S príchodom na trh napríklad Li obsahujúcich článkov sa do systému dostávajú ďalšie kovy, napr. drahý molybdén, alebo nebezpečný vanád. Najväčším 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.

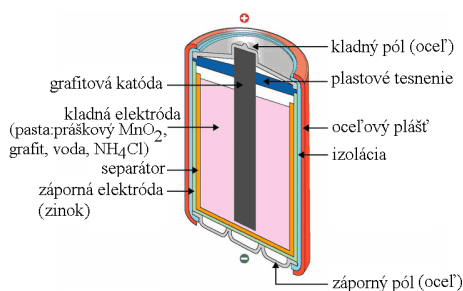
Podľa [5] je odhadované, že na Slovensku možno umiestniť približne 1000 t prenosných batérií a akumulátorov ročne. Najvyššia účinnosť zberu PPBA v Európe sa pohybuje na úrovni 32 až 65 % (Švajčiarsko 65%, Belgicko 54%, Holandsko 47%, Nemecko 41%,

Rakúsko 40%, Francúzsko 32%). Pri smelom odhade 20 % účinnosti zberu PPBA na Slovensku v blízkej budúcnosti, by malo byť prepracovaných a zrecyklovaných 200 t PPBA ročne. Pre takéto množstvo je ťažko možné postaviť a prevádzkovať pyrometalurgickú prevádzku s využitím všetkých kovových zložiek PPBA. A už dnes je možné povedať, že podobná situácia je aj v iných krajinách, ako Fínsko, Dánsko, Česko, Maďarsko, Taliansko a pod.

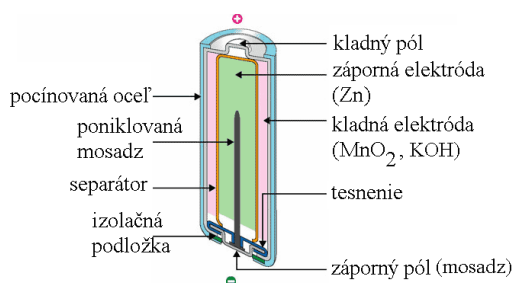
Ako sa ukazuje, súčasne prevádzkované robustné procesy majú dve závažné úzke miesta pre ich aplikáciu na Slovensku: relatívne malé celkové množstvá PPBA pre spracovanie a zároveň potrebu získavania cenných zložiek, ktoré robustné metódy ponúkajú obmedzene. Na tomto základe sa začal vyvíjať v CENSE proces spracovania PPBA vhodný a optimálny pre slovenské podmienky.

Pri úvahách komplexnej a optimálnej recyklácie sa musí nutne vychádzať zo zloženia vstupného materiálu. Obr. 1 zobrazuje schémy primárnych a sekundárnych článkov, ktoré sa najčastejšie recyklujú. Z ich zloženia a konštrukcie sa potom odvíja prepracovanie PPBA. Zaujímavé kovy a materiály, ktoré by sa mali získavať, či už v koncovej podobe, ako prekursor pre ďalšie spracovanie, prípadne by mali byť zneškodnené, sú Fe ako oceľ, zinok, Mn resp. MnO_2 , Cd, Ni, Co, Cu, Li, prvky a zlúčeniny obsiahnuté v Li článkoch, najmä prvky vzácnych zemín. Grafit, papier, plasty sú energetickým odpadom. K týmto najviac zastúpeným materiálom prístupujú z ďalších typov batérií napr. striebro alebo ortuť a tiež nutnosť zneškodnenia alkálií a chloridov, prípadne organických elektrolytov.

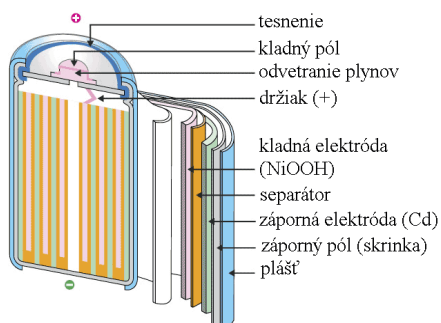
Zinok – uhlíková batéria (1.5V)



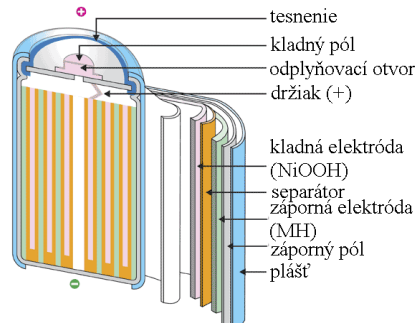
Alkalická manganová batéria (1.5V)



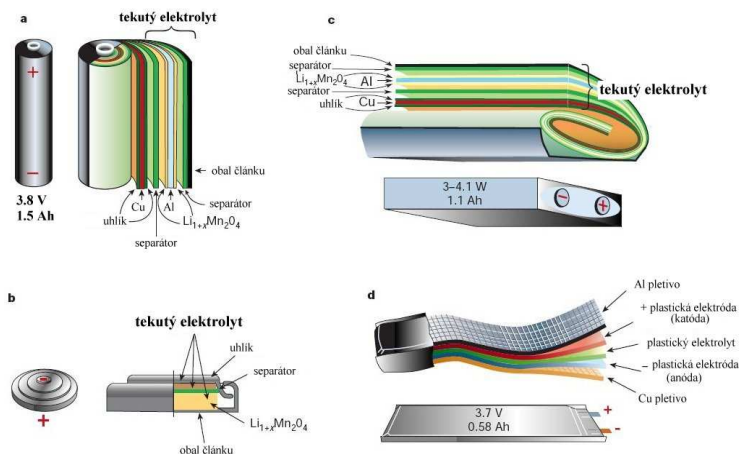
Nikel kadmiový článok (1.2V)



Ni-MH článok (1.2V)



Lítium iónový článok (3.7V)



Lítiová primárna batéria (3V)



Obr.1 Schémy jednotlivých typov elektrických článkov

Komplikáciou je, že najmä konštrukcia Li článkov je veľmi rôznorodá a využíva veľké množstvo komplexných zlúčenín, obsahujúcich Ti, Al, F, Sn, Co, Ni, P, V, S a mnohé ďalšie. Výhodné je potom získavať elektródové materiály a recyklovať ich do priemyslu výroby elektrických článkov. V každom prípade je na trhu veľké množstvo článkov v ktorých je potrebné orientovať sa. Preto bola jedným zo základných krokov pri vývoji technológie tvorba počítačovej databázy elektrických článkov, mapujúca výskyt PPBA na trhu. Obr. 2. zobrazuje ukážku obsahu databázy BATERDATA.

Databáza obsahuje popis článkov podľa tvaru, veľkosti, zloženia, výrobcu a jeho špecifik a podobne. Každá položka je zachytená aj fotografiou, ktorú možno interaktívne používať. Databáza umožňuje všetky štandardné databázové postupy, čím ponúka užívateľovi všetky kvalitatívne a kvantitatívne ukazovatele pre uvažované postupy spracovania. V súčasnosti má databáza 540 položiek a trvale sa dopĺňa.

Samotný proces komplexného spracovania a získania jednotlivých zložiek PPBA v maximálnej miere pri prepracovaní malých množstiev vstupnej suroviny musí zrejme obsahovať dva základné kroky: fyzikálno-mechanická úprava a fyzikálno-chemické a/alebo chemické spracovanie bez potreby veľkého logistického zaťaženia. K takto definovaným podmienkam nemožno uvažovať s výstavbou veľkých investičných celkov. Optimálnou cestou je návrh a konštrukcia malých, vysoko sofistikovaných zariadení, šitých na mieru podľa kvalitatívneho a kvantitatívneho zastúpenia vstupnej suroviny PPBA. Vychádza sa samozrejme z vlastností a požadovanej kvality získavaných materiálov.

Microsoft Excel - databaza bateriek fotky

Šoubor Úpravy Zobraziť Vložiť Formát Nástroje Data Okno Nápořádá Adobe PDF

Nápořádá - zadajte dotaz

A203 Peak power

1	Firma	Názov typu	Číselné označenie	Typ Baterky	Číslo fotky	Poznámka	Magnetické/Nemagnetické	Hmotnosť [kg]	Počet kusov	Čelková hmotnosť [g]	Farba
2			LR (alkalické)								
3	Varta	High energy	No. 4006, mignon, LR6, AM6, AA, MN 1500	AA	A012		M	23.57	4	94.28	modrá
4	Varta	Energy 2000	No. 4006, mignon, LR6, AM6, AA	AA	A012	alkaline		46	5	107.26	čierna
5	Varta	Alkaline, Extra Longlife	No. 4006, mignon, LR6, AM6, AA	AA	A013	0 % Hg, Cd		64	5	108.2	čierna
6	Varta	Alkaline, Extra Longlife	No. 4006, mignon, LR6, AM6, AA	AA	A014	0 % Hg, Cd		93	4	91.72	čierna
7	Varta	Universal Alkaline	No. 4006, mignon, LR6, AM6, AA	AA	A015	0 % Hg, Cd		93	2	46.88	čierna
8	Varta	Energy Alkaline	No. 4106, mignon, LR6, AM6, AA, MN 1500	AA	A017	0 % Hg, Cd		6	1	23.6	oranž/zltá
9	Varta	Longlife extra alkaline	No. 4106, mignon, LR6, AM6, AA, MN 1500	AA	A018			52	1	22.52	oranž/zltá
10	Varta	High energy alkaline	No. 4906, mignon, LR6, AM6, AA, MN 1500	AA	A009			34	2	46.88	modrá
11	Varta	Maxi tech alkaline	No. 4706, mignon, LR6, AM6, AA	AA	A009	0 % Hg, Cd		87	1	22.87	čierna
12	Varta	Industriálna alkaline	No. 4906, mignon, LR6, AM6, AA, MN 1500	AA	A010			3	1	23.3	modrá
13	Duracell	alkaline battery	MN 1500, AA, LR6	AA	A020			76	23	646.46	čierna
14	Duracell	ultra alkaline	AA, MN 1500, LR6	AA	A020			95	1	23.95	čierna
15	Wunder	gold alkaline	LR6, AA, EB1, AM6	AA	A025			87	2	47.34	zltá
16	Sanvo	Alkaline	AA, LR6	AA	A028	0 % Hg, Cd		38	8	187.04	zlatá/čierna
17	Sanvo	Ni-MH 2600	LR6(N), AA	AA	A040			69	1	21.69	zlatá/čierna
18	Sanvo	Alkaline	AA, LR6	AA	A041	0 % Hg		06	4	92.24	zltá
19	Toshiba	Alkaline	LR6(R), AA	AA	A032	0 % Hg, Cd		32	7	159.74	mix odov
20	Panasonic	ALKALINE FOR DIGITAL	LR6,(C)A	AA	A047	0 % Hg		22	1	23.22	čierna
21	Novacell	Alkaline battery	LR6, AA	AA	A044	0 % Hg, Cd		43	3	70.29	zltá
22	Panasonic	INDUSTRIAL ALKALINE	LR6,AA,LR6 (C)W	AA	A049			02	12	276.24	zltá
23	Panasonic	POWER MANG ALKALINE	SICZ M,AA,LR6	AA	A060			42	4	93.88	zlatá/čierna
24	KODAK	Photofix	AA, LR6, Alkaline	AA	A0118			81	1	22.81	čierna
25	Sony	ALKALINE	AA,LR6, AM6	AA	A062			53	3	66.49	čierna
26	AIT Energie	ALKALINE	LR6, AA	AA	A061			29.94	5	119.7	čierna/zltá
27	Sony	STAMINA ALKALINE	AM6 ST, LR6 ST, AA, LR6	AA	A065		M	23.03	1	23.03	striebno/zelena
28	Energizer		EB1, LR6, AM6, AA	AA	A066	Alkaline 0 % Hg	M	24.3	43	1044.9	striebno/čierna
29	Energizer		EB1, LR6, AM6, AA	AA	A067	Alkaline 0 % Hg	M	23.1	10	231	čierna
30	Footmark	ALKALINE	LR6, AA, UM6	AA	A068		M	22.95	1	22.95	zltá
31	Bateria	Grada ultra alkaline	LR6, AA	AA	A072		M	24.23	1	24.23	modrá
32	Bateria	Alkaline	LR6, AA	AA	A073		M	23.88	4	95.52	čierna
33	Bateria	Grada ultra alkaline	LR6, AA	AA	A074	0 % Hg, Cd	M	23.26	4	93.04	zltá

Stránka 13

Typ AA / Typ AAA / magnetické / nemagnetické / ostatné / Grafy

Obr.2 Databáza použitých prenosných batérií a akumulátorov

Množstvo PPBA obsahuje oceľové konštrukčné prvky v zastúpení od 20 – 50 % hmotnostných percent. Výhodou je, že táto časť materiálu je feromagnetická a dá sa oddeliť magnetickou separáciou. Z tohto hľadiska treba uvažovať problémy minimálne v tom zmysle, že pri drvení dochádza k elektrickým skratom na základe zvyškových napätí a následnej možnej explózie pri uvoľnení výbušnej plynnej zmesi napr. z Li batérií. Ďalším problémom je, že po rozrušení PPBA dôjde k zmiešaniu zložiek z jednotlivých typov článkov, čo značne komplikuje alebo dokonca znemožňuje ich ďalšie spracovanie. Niektoré typy Ni akumulátorov obsahujú kovový nikel, ktorý je feromagnetický a tiež by bol magneticky odseparovaný. Pokiaľ by sa aplikovala magnetická separácia na nespracované PPBA, oddelilo by sa takmer 100 % článkov, keďže takmer v každom z nich sa nachádzajú nejaké feromagnetické komponenty. Prvým

krokom by teda mala byť sofistikovaná separácia jednotlivých článkov zo zmesi v závislosti od toho, aké ďalšie spracovanie jednotlivých frakcií PPBA bude nasledovať.

Okrem ocelových častí PPBA obsahujú aj ďalšie kovové zložky v elementárnej forme, ako zinok, cín, mosadz, hliník, nikel, lítium atď., podľa konštrukcie článku. Tieto sú buď samostatne (Zn, Al, Li,...) alebo pevne spojené s ďalšími zložkami (ponikovaná mosadz, pocínovaná oceľ,...)

Zinok by mal byť predmetom záujmu pri recyklácii PPBA. Tento je obsiahnutý v kovovej forme v Zn/C batérii ako kompaktný v jej plášti, alebo ako práškový v Zn/MnO₂ alkalickej batérii. Prvým predpokladom je oddelenie iných, ako Zn batérií. Zo oddelených Zn batérií možno po ich rozdrvení oddeliť ocelové časti magnetickou separáciou. Zvyšok tvorí kovový Zn v kusovej a prachovej forme, alkalická pasta, čierny prach MnO₂, grafit, plasty a papier. Tieto zložky zmesi je veľmi komplikované navzájom efektívne oddeliť. Navyše, pri spracovaní vzniká veľká prašnosť. Preto je potrebné riešiť úlohy vzájomného oddelenia Zn/C a Zn/MnO₂ alkalických batérií a samostatného spracovania týchto frakcií oddelenými procesmi s cieľom získania jednotlivých zložiek.

Samotné prepracovanie zinku je technicky komplikovaný proces. Hoci je zinok kov s nízkym bodom tavenia, 420 °C, vykazuje vysokú afinitu ku kyslíku, čo v praxi znamená, že pretavenie získaného Zn šrotu z batérii je veľmi komplikovaná procedúra. Aj pri použití veľkého množstva krycích prísad dochádza k jeho zhoreniu a prípadnému prchaniu v podobe ZnO. Preto je potrebné použiť na jeho spracovanie iné procesy, napríklad hydrometalurgiu a elektrolýzu, alebo iné sofistikovanejšie procesy.

Mangán, ktorý sa nachádza v burele MnO₂ má široké použitie, najmä v oceliarskom a chemickom priemysle. Do úvahy prichádza aj jeho recyklácia priamo v pôvodnej forme MnO₂, ale v takom prípade je nutná jeho rafinácia. Do úvahy prichádza jeho elektrolytická rafinácia.

Získavanie niklu z jeho elektrických článkov komplikuje najmä to, že nikel sa podľa konštrukcie akumulátora nachádza v ňom vo forme kovovej, alebo ako zlúčenina a tiež to, že v NiCd článkoch je prítomné kadmium. Ani do budúcnosti nemožno očakávať, že podiel NiCd akumulátorov na trhu ustúpi, vzhľadom na výnimku udelenú pre zdroje ručných nástrojov podľa článku 4, odsek 3c Smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES.

Z uvedeného vyplýva, že články z obsahom niklu je nutné oddeliť z vyzbieraných PPBA a spracovať ich samostatným procesom. Kovový nikel je feromagnetický materiál a teda oddeliť ho od ocelového šrotu PPBA magnetickou separáciou nie je možné. Spracovaním v oceliarnach sa hodnota niklu vzhľadom na relatívne malé množstvá PPBA stratí. Preto je pre opätovné získanie niklu z PPBA potrebné použiť špeciálne vyvinuté procesy malotonážnej chémie. Takto možno získať elektrolytický nikel, karbonylový nikel, alebo alebo niektoré jeho zlúčeniny, upotrebiteľné v chemickom priemysle, ako NiO, Ni(OH)₂, a pod. s vysokou pridanou hodnotou. Zároveň sa bezpečne zneškodní kadmium.

Aplikácia lítium obsahujúcich elektrických článkov je v súčasnosti nadyamickejšie rozvíjajúcou sa aktivitou tejto oblasti. Z hľadiska ich recyklácie to však nesie množstvo problémov. Kým v primárnej Li batérii je katóda 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.

Akumulátory zase obsahujú toxické ťažké kovy a ďalšie nebezpečné látky. V lítium iónových článkoch sa na katódy používajú materiály ako LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄.

Akumulátory obsahujú toxický a horľavý elektrolyt, tvorený organickou kvapalinou s rozpustenými látkami ako LiClO_4 , LiBF_4 a LiPF_6 . 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.

Robustné recyklačné metódy budú mať za následok možno zneškodnenie PPBA s obsahom lítia, ale nie recykláciu všetkých použiteľných zložiek. Pre recykláciu lítium obsahujúcich PPBA je potrebné použiť veľmi sofistikované metódy, ktoré by mali byť zamerané viacerými smermi. Azda najzaujímavejším by malo byť získavanie Co a Ni, ktoré sú často obsiahnuté v lítiových PPBA desiatkami percent. Vzhľadom na špecifickosť elektrolytov a ostatných komplexných látok by pozornosť mala byť zameraná na ich získanie a opätovné použitie bez ich zničenia. Lítiu je nutné pozornosť venovať nielen z hľadiska jeho recyklácie, ale aj vzhľadom na jeho výbušnosť.

Samostatnú kapitolu v Li článkoch hrá obsah prvkov vzácnych zemín. Tieto články sa vyvíjajú najmä z cieľom nahradenie nebezpečných NiCd akumulátorov. Na tomto mieste je však nutné povedať, že environmentálne vlastnosti a vplyv prvkov vzácnych zemín na prostredie nie je doposiaľ známy a mohlo by sa stať, že použitie takýchto článkov môže byť vlastne víťazstvom Pyrrhovym.

ZÁVER

V súčasnosti sa dostáva na európske trhy ročne približne 240 000 ton prenosných batérií a akumulátorov, ale len približne 13 % z tohto množstva sa po použití prepracuje. Väčšina jestvujúcich technológií je založená na použití robustných pyrometalurgických metód, ktorých prevádzka vyžaduje veľké množstvá vstupnej suroviny. Vo väčšine európskych krajín však nie je systém zberu na takej úrovni, aby dokázal zabezpečiť dostatočné množstvá PPBA pre takéto prepracovanie, nehľadiac na to, že pri použití pyrometalurgických metód síce dochádza k zneškodneniu nebezpečných látok, obsiahnutých v PBBA, ale zároveň dochádza aj k stratám látok, ktoré sú v PBBA obsiahnuté.

Pre efektívnejšiu recykláciu látok, obsiahnutých v PBBA je potrebné navrhnuť technológie a postaviť zariadenia, v ktorých sa PPBA prepracujú do finálnych produktov, obsahujúcich dôležité kovy a/alebo zlúčeniny vhodné pre ďalšie použitie s minimálnym množstvom odpadov. Vzhľadom na množstvá prenosných batérií a akumulátorov v jednotlivých krajinách a stupeň recyklácie často stačí jediné sofistikované recyklačné zariadenie s dobre prepracovaným systémom zberu.

Na základe týchto úvah sa v Centre spracovania odpadov CENSO Technickej univerzity v Košiciach vyvíjajú a testujú technológie sofistikovanej recyklácie všetkých druhov PPBA s cieľom ich konečnej finalizácie do použiteľných produktov v podmienkach efektívneho prepracovania relatívne malých množstiev suroviny. Základným predpokladom pre takéto postup je dokonalé roztriedenie druhov PPBA podľa ich typov. Taktó sa osobitne získajú články: Zn/C, Zn/MnO₂ alkalické, NiCd a NiMH, lítium obsahujúce a iné.

Aj v rámci jednotlivých skupín vykazujú podľa výrobcov PPBA isté odlišnosti. Preto bolo a je nutné dokonalé zmapovanie článkov. Na to vyvinutá a prevádzkovaná počítačová

databáza BATERDATA napomáha k efektívnemu triedeniu a následnému spracovaniu PPBA. Hoci výrobcovia majú za povinnosť viditeľne označovať batérie a akumulátory na obale, prax je taká, že alfanumerické označovanie je nečitateľné a nedá sa použiť na manuálne alebo automatizované triedenie. Stálo by preto za úvahu, aby sa výrobcovia a/alebo dovozcovia dohodli na nejakom jednotnom spôsobe označovania typov batérií a akumulátorov, napríklad na základe farby. Firma Panasonic v tomto smere už preukázala istú iniciatívu [6], ale na týmto by sa pravdepodobne mala zaoberať nejaká direktíva EÚ.

Významným uľahčením pre recyklátorov by bola znalosť zloženia jednotlivých PPBA. Preto by bolo potrebné zaviesť aj legislatívne opatrenie, podľa ktorého by s každým druhom importovaného článku bol k dispozícii aj materiálový list, obsahujúci základné informácie o jeho materiálom zložení. Tento by potom slúžil nielen k prepracovaniu, ale zároveň by sa dal presne určiť tok materiálov, najmä kovov v každej krajine z týchto zdrojov.

Nie zanedbateľným je aj fakt veľmi dynamicky sa rozvíjajúceho vývoja a výroby prenosných batérií a akumulátorov, ktoré využíva, najmä v Li článkoch, materiály, ktorých pôsobenie na prostredie nie je úplne špecifikované, hlavne prvkov vzácnych zemín. Pre takéto materiály je potrebné obzvlášť pozorne vyvíjať recyklačné technológie využitím holistických interdisciplinárnych prístupov.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu MŠ SR č. 1/0087/08, projektu APVV-20-013405 a projektu ITMS 26220120017 a za ich finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] www.censo.sk
- [2] Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC
- [3] Iniciatíva v oblasti surovín – Zabezpečovanie našich nevyhnutných potrieb pre rast a zamestnanosť v Európe, KOM(2008) 699 v konečnom znení, SEK(2008) 2741, Oznámenie Komisie Európskemu parlamentu a rade
- [4] European Battery Recycling Association, EBRA 2008
- [5] Schutz B.: 10 years of battery recycling in Europe, EBRA, Brussels, 15.10.2008
- [6] Panasonic presents completely new alkaline battery range, dostupné na Internete 5.12.2008: <http://www.panasonic-industrial.com/public/eu/en/news/news-article>