



CENTRUM SPRACOVANIA ODPADOV

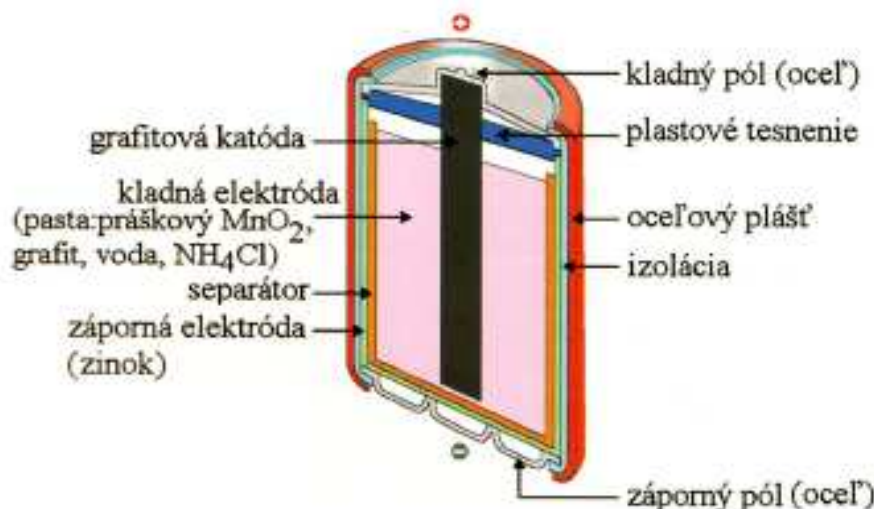
ÚVOD

Významným prejavom negatívneho zá-
sahu človeka do prírody je tvorba odpadov,
prícom ich množstvo významne narastá
s nárastom populácie. Ani Slovensko nie je
v tomto ohľade výnimkou, ale environmen-
tálne problémy Slovenska sa významne
zviditeľnili až po zmene politického systé-
mu. 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 zlož-
ky, mnohokrát vo väčšom množstve, ako
v prírodných surovinách. Problém je v tom,
že zloženie odpadov takmer vždy vylučuje
konvenčné spracovanie, ktoré je dobre pre-
pracované 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 komunálne-
ho odpadu.

Stratégiu spracovania odpadov možno
obecne rozdeliť do dvoch základných sme-
rov – zberu a triedenia komunálneho odp-
adu, alebo separovaných zložiek tohto odp-
adu 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.

Zinok – uhlíková batéria (1.5V)



Najslabšie miesta v komplexnom spr-
acovaní odpadov v súčasnosti možno obec-
ne charakterizovať nasledovne:

- relatívne nízka úroveň vedeckého poz-
nania,
- nízka úroveň analytických metód,
- nevyužívanie najvhodnejších a/alebo
BAT technológií,
- roztrieštenosť výrobných kapacít,
- relatívne malé možnosti konečného
spracovania poloproductov alebo se-
parovaných zložiek druhotných suro-
vin alebo uplatnenia samotných pro-
duktov spracovania odpadov,
- nevhodná logistika.

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

Na dosiahnutie sofistikovanejších
a efektívnejších výsledkov spracovania od-
padov je z dlhodobého hľadiska potrebné
komplexne zmeniť prístup k spracovaniu
odpadov a týka sa to ako priemyselných,
tak aj komunálnych odpadov. Základnou
tézou by malo byť, že na odpad by sa ne-
malo nazerať ako na nepotrebnú vec, ktorej
sa jej držiteľ chce zbaviť, ale ako na cennú
druhotnú surovinu. Na tomto základe sa na
Katedre neželezných kovov a spracovania
odpadov Hutnickej fakulty Technickej uni-
verzity v Košiciach vybudovalo a od roku
2003 prevádzkuje laboratórium pod náz-
vom Centrum spracovania odpadov CENSO,
určené na skúmanie možností spracovania
odpadov s pohľadom na odpad ako na
druhotnú surovinu a jej následné využitie
sofistikovanými metódami. Pri práci sa apli-
kujú najmodernejšie spôsoby vedeckého
poznania a snahou je, okrem vývoja nových
technológií, na požiadanie odberateľa pre-
skúmať chovanie sa konkrétneho odpadu
v procese jeho spracovania a stanoviť know-
how optimálneho postupu spracovania.

Dlhoročná úspešná tradícia katedry je
založená na spracovaní rúd a koncentrátov
neželezných kovov pre potreby hutnickej
prvovýroby. V tejto dlhobodej tradícii sa

na pracovisku študujú a úspešne aplikujú poznatky o vlastnostiach a štruktúre primárnych vstupných surovín na výrobu a spracovanie kovov a iných materiálov až do požadovanej podoby a požadovaných vlastností. Tieto poznatky a tradícia sa potom aplikujú aj na druhotné suroviny. Samozrejme, je to omnoho ťažšie ako u prvotných surovín, pretože druhotné suroviny sú omnoho heterogénnejšie a anizotropnejšie ako suroviny prvotné.

Z hľadiska formálneho sa pozornosť na pracovisku venuje tuhým odpadom a to ako priemyselným, tak aj komunálnym. Sféry záujmu pracoviska pokrývajú 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 spracovaniu či recyklácii.

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 Doc. Ing. Andrei Miškufovej, PhD. udelená Cena podpredsedu vlády SR a ministra školstva za vedu a techniku za rok 2008 v kategórii Osobnosť vedy a techniky do 35 rokov.

Pozornosť, venovaná získavaniu kovov z druhotných surovín nie je náhodná. Jeden z posledných materiálov Komisie európskych spoločenstiev Iniciatíva v oblasti surovín z novembra 2008 jasne deklaruje nutnosť recyklácie kovov, 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 litiové 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 energetickejšia ako výroba založená na prvotnej surovine“.

Riešené úlohy laboratória CENSO sú zamerané na problematiku priemyselných odpadov, ako aj na separované zložky komunálneho odpadu. Spomedzi úspešne navrhnutých technológií spracovania od-

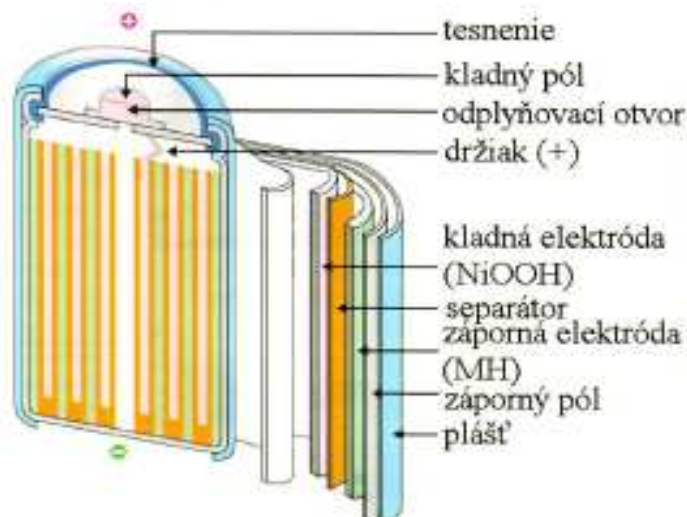
padov za posledné obdobie možno spomenúť spracovanie úletov z výroby ocele s obsahom ťažkých neželezných kovov a spracovanie hliníkových sterov ako reprezentantov priemyselného odpadu a spracovanie dosiek plošných spojov a recykláciu použitých prenosných batérií a akumulátorov ako reprezentantov spracovania zložiek separovaného zberu.

Najmä problematika 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

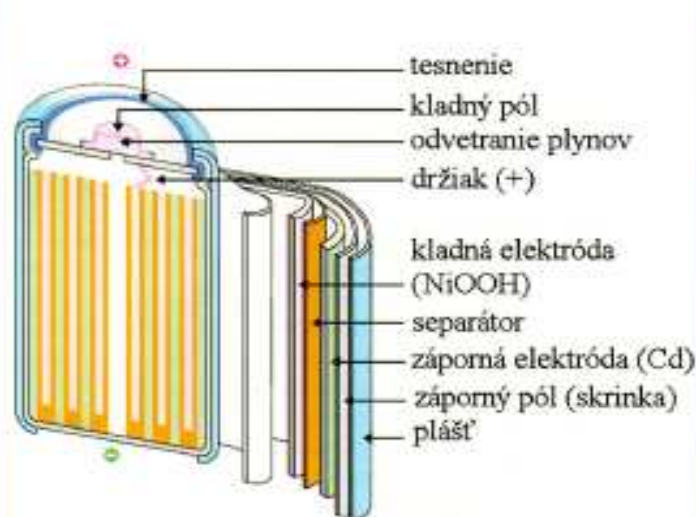
Litiová primárna batéria (3V)



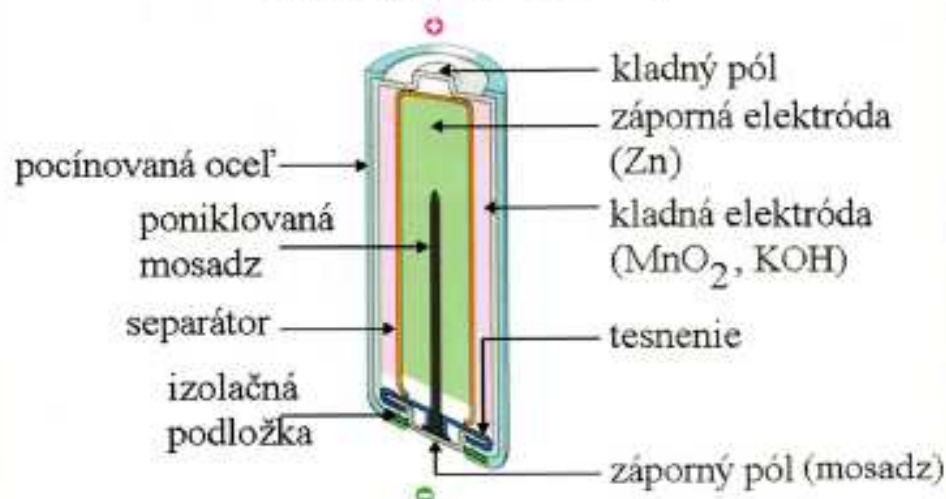
Ni-MH článok (1.2V)



Nikel-kadmiový článok (1.2V)



Alkalická mangánová batéria (1.5V)



2006/66/ES zo 6. 9. 2006 o batériách a akumulátoroch a použitých batériách a akumulátoroch, 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 prenosných batérií a akumulátorov, 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 a napokon že, členské štáty zašlú Komisii správu o vykonávaní tejto smernice každé tri roky. Navyše, významným spôsobom do tejto problematiky zasahuje novela zákona o odpadoch z 8. 9. 2009, ktorou sa tento zákon mení a dopĺňa. Pôvodný zákon definoval batérie a akumulátory, na ktoré sa zákon vzťahoval prílohou 7 a v podstate sa obmedzoval na elektrické články so zvýšeným obsahom ortuti, ktoré sa však na trhu už prakticky nevyskytujú. Novela zákona však definuje batérie a akumulátory bez ohľadu na ich tvar, objem, hmotnosť, materiálové zloženie alebo použitie. Mimoriadne dôležitým pre recykláciu je novelou zákona definovaná povinnosť výrobcu dodať zhodnocovateľom použitých batérií a akumulátorov chemické a materiálové zloženie batérií a akumulátorov pre potreby určenia technologického a technického postupu spracovania.

Toto je jedným z najdôležitejších ustanovení novely zákona v kontexte batérií a akumulátorov. Analýza totiž ukazuje, že na trh sa dostáva veľké množstvo prenosných batérií a akumulátorov nielen principiálne odlišných z hľadiska podstaty, ale aj rozličného zloženia a konštrukcie v rámci jedného druhu.

Z analýzy súčasného stavu spracovania a recyklácie použitých prenosných batérií a akumulátorov vyplýva, že recyklácia pou-

žitých prenosných batérií a akumulátorov sa obecné realizuje troma hlavnými spôsobmi, a to: hydrometalurgicky, pyrometalurgicky a kombinovaným spôsobom. V rámci Európskej únie najaktívnejšie vystupujú spoločnosti, ktoré sú združené v Európskej asociácii recyklátorov batérií (European Battery Recycling Association, EBRA). Väčšina z 18 členov používa vysokoteplotné postupy - pyrometalurgické procesy, čiže tepelné spracovanie a vákuovú destiláciu a menšina hydrometalurgické procesy.

Celkové množstvo umiestnených batérií a akumulátorov na európskych trhoch je približne 240 000 ton ročne. Celková spracovateľská kapacita v Európe je zhruba 186 000 ton ročne, avšak v roku 2007 sa spracovalo v týchto kapacitách iba 31 079 ton použitých prenosných batérií a akumulátorov, čo znamená, že zrecyklované množstvo predstavuje iba 13% z celkového množstva použitých prenosných batérií a akumulátorov umiestnených na trhu.

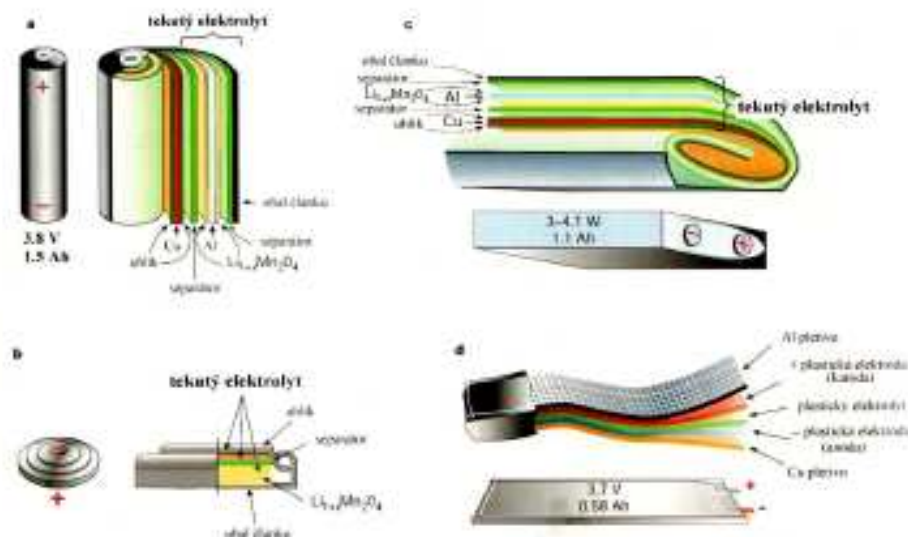
Väčšina technológií je založená na prja-

mych pyrometalurgických, čiže vysokoteplotných procesoch. Týmito procesmi je možné pomerne jednoducho zrecyklovať oceľ, prípadne spolu s mangánom z alkalických batérií v podobe feromangánu a zároveň využiť energetickú časť, čím sa pomerne jednoducho naplní smernica o 50% materiálovom zhodnotení prenosných batérií a akumulátorov. Tento materiál však reprezentuje heterogénnu zmes, v ktorej je zastúpené okrem ocele množstvo ďalších kovov, ako mangán, kadmium, kobalt, olovo, nikel, zinok, hliník, ortuť, striebro, lítium a iné kovy. Okrem toho však obsahujú KOH a iné alkálie, uhlík, papier, plasty, organické látky a iné nekovy.

Vo väčšine prípadov sa používa pre tavenie palivo, v takom prípade je nutná prítomnosť kyslíka pre jeho horenie. 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. Kovy ako Zn, Pb, Cd prchajú v kovovej alebo oxidickej forme už pri často oveľa nižších teplotách. Nikel tvorí so železom zliatinu. Podiely papiera a plasty vyhorejú 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 teda 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

Lítium iónový článok (3.7V)



skladania. 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 a samozrejme, tieto sa v rudách nevyskytujú v elementárnej forme. Pre ich získanie sú potrebné komplikované upravné a hutnicke procesy, čo sa pochopiteľne premieta do ceny kovov. Na druhej strane, obsahy týchto kovov v použitých prenosných batériách sú podstatne vyššie, čo robí túto druhotnú surovinu mimoriadne zaujímavou. Príklady obsahov sledovaných kovov v prvotných surovinách a v prenosných batériách a akumulátoroch uvádza Tabuľka 1.

Tab. 1: Obsahy záujmových kovov v rudách a vo vybraných prenosných batériách a akumulátoroch

kov	obsah v rude (%)	obsah v jednotlivých PPBA (%)
Ag	~ 10-4	31
Cd	~ 0,1	15
Co	0,05 - 0,3	18
Cu	< 1	13
Hg	0,15 - 0,5	31
Li	~ 3	7
Ni	< 3	35
Zn	< 11	20

Ďalší problém, ktorý je nutné riešiť pri spracovaní použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 použité prenosné batérie a akumulátory by potom tvorili len časť vsádzky. Nevýhodou však samozrejme bude zriadenie vsádzky a tým aj ďalšia možná strata prítomných neželezných kovov. Navyše, zloženie použitých prenosných batérií a akumulátorov 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.

Odhaduje sa, že na Slovensku možno umiestniť približne 1000t prenosných batérií a akumulátorov ročne. Najvyššia účinnosť zberu použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov na Slovensku v blízkej budúcnosti, by malo byť prepracovaných a zrecyklovaných 200t použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 množstvo použitých prenosných batérií a akumulátorov pre spracovanie a zároveň potrebu získavania cenných zložiek, ktoré robustné metódy ponúkajú obmedzene. Na tomto základe sa začal vyvíjať v CENSE proces spracovania použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov. Záujmové kovy a materiály, ktoré by sa mali získavať, či už v koncovej podobe, ako prekursori pre ďalšie spracovanie, prípadne by mali byť zneškodnené, sú Fe ako oceľ, zinok, Mn resp. MnO₂, 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 pristupujú z ďalších typov batérií napr. striebro alebo ortuť a tiež nutnosť zneškodnenia alkálií a chloridov, prípadne organických elektrolytov.

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 použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 zachytiteľná 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 578 položiek a trvale sa dopĺňa.

Samotný proces komplexného spracovania a získania jednotlivých zložiek použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 zariadenia. 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov. Vychádza sa, samozrejme z vlastností a požadovanej kvality získavaných materiálov.

Množstvo použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 s problémami 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 použité prenosné batérie a akumulátory, 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov bude nasledovať.

Okrem oceľových častí použitých prenosných batérií a akumulátorov obsahujú aj ďalšie kovové zložky v elementárnej forme, ako zinok, cín, meď, mosadz, hliník, nikel, lítium atď., podľa konštrukcie článku. Tieto sú buď samostatné (Zn, Al, Li, Cu,...) alebo pevne spojené s ďalšími zložkami (poniklovaná mosadz, pocínovaná oceľ,...)

Zinok by mal byť predmetom záujmu

pri recyklácii použitých prenosných batérií a akumulátorov. Tento je obsiahnutý v kovovej forme v Zn/C batérii ako kompaktný v jej plášti, alebo ako práškový v Zn/MnO₂ alkalických batérii. Prvým predpokladom je oddelenie iných, ako Zn batérií. Z 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 batérií 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 elektrolyzu, alebo iné sofistikovanejšie procesy.

Mangán, ktorý sa nachádza v podobe burlu 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 nikl 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 Smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES.

Z uvedeného vyplýva, že články z obsahom niklu je nutné oddeliť z vyzbieraných použitých prenosných batérií a akumulátorov a spracovať ich samostatným procesom. Kovový nikl je feromagnetický materiál a teda oddeliť ho od ocelového šrotu použitých prenosných batérií a akumulátorov magnetickou separáciou nie je možné. Spracovaním v oceliarniach sa hodnota niklu vzhľadom na relatívne malé množstvá použitých prenosných batérií a akumulátorov stratí. Preto je pre opätovné získanie niklu z použitých prenosných batérií a aku-

mulátorov potrebné použiť špeciálne vyvinuté procesy malotonážnej chémie. Takto možno získať elektrolytický nikl, karbonylový nikl, 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 najdynamickejšie rozvíjajúcou sa aktivitou tejto oblasti. Z hľadiska ich recyklácie to však nesie množstvo problémov. Kým v primárnej Li batérii je elektróda tvorená kovovým lítium a batérie obsahujú netoxické kovy, akumulátory neobsahujú kovové lítium. Pri drvení batérií hrozí riziko explózie, vzhľadom na to, že kovové lítium je 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 LiClO₄, LiBF₄, a LiPF₆. Akumulátory pozostávajú z ťažkých kovov, organických chemikálií a plastov v zastúpení 5-20% Co, 5-10% Ni, 5-7% Li, 15% or-

The image shows a screenshot of a Microsoft Excel spreadsheet titled "Databáza bateriek ľahky". The spreadsheet contains a table with columns for battery type, model, capacity, and other technical details. A red double-headed arrow points to a specific row in the table. An image of a "HIGH ENERGY" battery is overlaid on the spreadsheet.

Model	Názov typu	Gravim. kapacita	Pr. Záťaž	Pr. Úč. ľahky	Formát	Magnetick.	Nemagnetick.	Neodstr.	Pr. Úč. ľahky	Pr. Úč. ľahky	Pr. Úč. ľahky	Pr. Úč. ľahky	Pr. Úč. ľahky
LR (alkalicke)													
1	Varta	High energy	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	4	64.20	Media	
2	Varta	Energy 2000	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	4	67.20	Media	
3	Varta	Alkaline, Extra Longlife	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	4	68.2	Media	
4	Varta	Alkaline, Extra Longlife	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	4	67.70	Media	
5	Varta	Universal Alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	2	48.00	Media	
6	Varta	Energy Alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	1	21.4	Medi&Medi	
7	Varta	Longlife extra alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	1	22.90	Medi&Medi	
8	Varta	High energy alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	2	48.00	Medi&Medi	
9	Varta	Maxi-tech alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	1	22.00	Medi&Medi	
10	Varta	Multi-use alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	1	22.3	Medi&Medi	
11	Duracell	Alkaline battery	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	20	146.40	Medi&Medi	
12	Duracell	Ultra alkaline	Ni-MH, magn. L&E	AA	3000				21.00	1	21.90	Medi&Medi	
13	Wincor	Ultra alkaline	LiFe, AA, 1.4, 1.4	AA	3000				21.00	1	47.74	Medi&Medi	
14	Sanyo	Alkaline	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	1	107.24	Medi&Medi	
15	Sanyo	Ni-MH 2500	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	1	11.60	Medi&Medi	
16	Sanyo	Alkaline	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	4	101.24	Medi&Medi	
17	Toshiba	Alkaline FOR DIGITAL	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	7	152.74	Medi&Medi	
18	Parasonic	Alkaline battery	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	1	21.22	Medi&Medi	
19	Parasonic	Alkaline battery	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	1	20.20	Medi&Medi	
20	Parasonic	ALCALINE FOR DIGITAL	LiFe, AA	AA	3000				21.00	10	216.24	Medi&Medi	
21	Parasonic	POWER SAND	LiFe, AA	AA	3000				21.00	4	61.80	Medi&Medi	
22	Parasonic	ALCALINE	LiFe, AA	AA	3000				21.00	1	22.81	Medi&Medi	
23	Parasonic	PHOSPHOR	LiFe, AA	AA	3000				21.00	1	22.81	Medi&Medi	
24	Parasonic	PHOSPHOR	LiFe, AA	AA	3000				21.00	2	45.60	Medi&Medi	
25	Parasonic	PHOSPHOR	LiFe, AA	AA	3000				21.00	1	22.81	Medi&Medi	
26	Parasonic	PHOSPHOR	LiFe, AA	AA	3000				21.00	4	87.24	Medi&Medi	
27	Sony	STANDARD ALKALINE	LiFe, AA	AA	3000				21.00	1	22.00	Medi&Medi	
28	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	40	846.0	Medi&Medi	
29	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	10	210	Medi&Medi	
30	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	1	22.80	Medi&Medi	
31	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	1	24.20	Medi&Medi	
32	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg			21.00	1	24.20	Medi&Medi	
33	Sanyo	Energy	LiFe, AA	AA	3000	2.5 Hg, 1.4			21.00	4	97.24	Medi&Medi	

Obr.2 Databáza BATERDATA použitých prenosných batérií a akumulátorov

ganických 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov s obsahom lítia, ale nie recykláciu väčšiny použiteľných zložiek. Pre recykláciu lítium obsahujúcich použitých prenosných batérií a akumulátorov 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 prenosných batériách a akumulátoroch desiatkami percent. Vzhľadom na špecifickosť elektrolytov a ostatných komplexných látok by pozornosť mala byť zameraná na ich získanie a opätovné použitie bez ich zničenia. **Túto je nutné pozornosť venovať nielen z hľadiska jeho recyklácie, ale aj vzhľadom na jeho reaktivitu.**

Samostatnú kapitolu v Li článkoch hrá obsah prvkov vzácnych zemin. Tieto články sa vyvíjajú najmä z cieľom nahradenia nebezpečných NiCd akumulátorov. Na tomto mieste je však nutné povedať, že environmentálne vlastnosti a vplyv niektorých prvkov vzácnych zemin 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 použitých prenosných batérií a akumulátorov pre takéto prepracovanie, nehľadiac na to, že pri použití pyrometalurgických metód síce dochádza k zneškodneniu nebezpečných látok, obsiahnutých v použitých prenosných batériách a akumulátorov, ale zároveň dochádza aj k stratám látok, ktoré sú v použitých prenosných batériách a akumulátorov obsiahnuté.

Pre efektívnejšiu recykláciu látok, obsiahnutých v použitých prenosných batériách a akumulátoroch je potrebné navrhnúť technológie a postaviť zariadenia, v ktorých sa použité prenosné batérie a akumulátory 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 a logistiky.**

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

Aj v rámci jednotlivých skupín vykazujú podľa výrobcov použité prenosné batérie a akumulátory isté odlišnosti. Preto bolo a je nutné dokonalé zmapovanie článkov. Na tento účel vyvinutá a prevádzkovaná počítačová **databáza BATERDATA** napomáha k efektívnemu triedeniu a následnému spracovaniu použitých prenosných batérií a akumulátorov. 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, ale týmto by sa pravdepodobne mala zaoberať nejaká smernica EÚ.

Významným uľahčením pre recyklátorov by bola znalosť zloženia jednotlivých použitých prenosných batérií a akumulátorov. Preto je výbornou správou, že novela zákona o odpadoch túto povinnosť priamo ukladá výrobcovi a distribútorovi prenosných batérií a akumulátorov.

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 zemin. Pre takéto materiály je potrebné obzvlášť pozorne vyvíjať recyklačné technológie využitím holistických interdisciplinárnych prístupov.

Podstatné časti tohto príspevku odzneli na 1. medzinárodnej konferencii Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov v Sklených Tepliciach v apríli 2009. Plné znenie príspevkov konferencie sú v zborníku z tejto konferencie Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Havlík T., Demeter P. eds., Equilibria 2009, s. 196

Tomáš Havlík, Andrea Miškufová
Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta,
Centrum spracovania odpadov,
Katedra neželezných kovov
a spracovanie odpadov