

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

1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- **KLENOTNÍCKE ODPADY A ICH RECYKLÁCIA** *Zita Takáčová, Petra Ndoja*
- **PRŮMYSLOVÝ ODPAD, JAKO NOVÉ PLNIVO DO MEZEROVITÉHO BETONU**
Ing. Lukáš Gola, doc. Ing. Vojtěch Václavík, Ph.D., doc. Ing. Jan Valíček, Ph.D., Ing. Marta Harničáková, Ph.D., doc. RNDr. Milena Kušnerová, Ph.D., Ing. Tomáš Dvorský, Ph.D.
- **ODPADÁRSKE A ENVIRONMENTÁLNE AKTIVITY MESTA LIPANY A ZDRUŽENIA OBCÍ HORNEJ TORYSY** *PhDr. Angela Sviteková*
- **VYUŽITIE TRÁVNEHO ODPADU**
Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., Ing. Katarína Rovná, PhD., prof. Ing. Miroslava Kačániová, PhD.
- **Z KOMUNÁLNEHO ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA** *Kolektív*
- **ÚSPESNÝ PROJEKT VÝROBY PALIVA Z ODPADOVÉHO DREVA V NOVÝCH ZÁMKOCH** *Kolektív*
- **FIRMY A INŠTITÚCIE SA MÔŽU BEZPLATNE ZBAVIŤ ELEKTROODPADU** *Zuzana Šimová*
- **PROGRAM LIKVIDÁCIE ČIERNYCH SKLÁDKO „VEĽKÉ UPRATOVANIA SLOVENSKA“** *Kolektív*
- **V HORÚČAVÁCH HORELI SKLÁDKY KOMUNÁLNEHO ODPADU** *Kolektív*
- **ODKANALIZOVANIE SLOVENSKÝCH MIEST A OBCÍ** *Kolektív*

2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- **ZDRUŽENIE EXPRA VÍTA VÝZVU EURÓPSKEHO PARLAMENTU NASTAVIŤ V RÁMCI OBEHOVÉHO HOSPODÁRSTVA ŠTANDARDY ROZŠÍRENEJ ZODPOVEDNOSTI VÝROBCU** *Jana Gemeranová*
- **ANALÝZA NÁKLADOV PODNIKU NA ZBER A SPRACOVANIE ODPADOV** *Tomáš Pavlík, Katarína Teplická*
- **MOŽNOSTI RIEŠENIA POPLATKOV ZA ULOŽENIE ODPADOV NA SKLÁDKU** *Doc. Ing. Michal Stričík, Ph.D.*
- **RUDEÁLNA VEGETÁCIA AKO DÔKAZ PRIEMYSELNÉHO A ANTROPOGÉNNEHO ZNEČISTENIA**
Eva Chmielewská, Miroslav Jurani, Monika Ursínyová
- **PRVÁ VÝZVA Z NOVÉHO OPERAČNÉHO PROGRAMU KVALITA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA** *Kolektív*
- **MINISTERSTVO PODPORÍ Z FONDOV EÚ MLADÝCH EKOFARMÁROV A MALÉ PODNIKY EKOLOGICKÉHO POĽNOHOSPODÁRSTVA** *Kolektív*

3. SPEKTRUM

- **PROJEKT ŠETRENIA PITNEJ VODY V ŠKOLE** *Michal Stričík, Monika Čonková*
- **FESTIVAL BAŽANT POHODA BOL PLNÝ DOBREJ HUDBY, POZITÍVNEJ ENERGIE A INŠPIRÁCIE, ENVI-PAK BOL OPĀŤ JEHO SÚČASŤOU** *Jana Gemeranová*
- **VÝVOJ V KAUCHE JAHODNÁ – FIRMA ENVIROREZORT ZAŽALUJE** *Kolektív*
- **ODMIETNUTIE PROJEKTU RECYKLÁCIE ELEKTROODPADU MÔŽE VYJSŤ VRANOV DRAHO** *Kolektív*
- **PIATY ROČNÍK CELOSLOVENSKEJ SÚŤAŽE MISS KOMPOST 2015**
PhDr. Angela Sviteková
- **SLNEČNÁ ENERGIA NEMÁ LEPŠIU ALTERNATÍVU** *Ing. Štefan Kuča*



epos

ISSN 1335-7808



9 771335 780004

90

OBSAH

1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- **KLENOTNÍCKE ODPADY A ICH RECYKLÁCIA** 5
Takáčová Zita, Ndoja Petra
- **PRŮMYSLOVÝ ODPAD, JAKO NOVÉ PLNIVO DO MEZEROVITÉHO BETONU** 12
Ing. Lukáš Gola, doc. Ing. Vojtěch Václavík, Ph.D., doc. Ing. Jan Valíček, Ph.D., Ing. Marta Harníčáková, Ph.D., doc. RNDr. Milena Kušnerová, Ph.D., Ing. Tomáš Dvorský, Ph.D.
- **ODPADÁRSKE A ENVIRONMENTÁLNE AKTIVITY MESTA LIPANY A ZDRUŽENIA OBCÍ HORNEJ TORYSY** 16
PhDr. Angela Svíteková
- **VYUŽITIE TRÁVNEHO ODPADU** 18
Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., Ing. Katarína Rovná, PhD., prof. Ing. Miroslava Kačániová, PhD.
- **Z KOMUNÁLNEHO ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA** 20
Kolektív
- **ÚSPEŠNÝ PROJEKT VÝROBY PALIVA Z ODPADOVÉHO DREVA V NOVÝCH ZÁMKOCH** 22
Kolektív
- **FIRMY A INŠTITÚCIE SA MÔŽU BEZPLATNE ZBAVIŤ ELEKTROODPADU** 23
Zuzana Šimová
- **PROGRAM LIKVIDÁCIE ČIERNYCH SKLÁDOK „VEĽKÉ UPRATOVANIA SLOVENSKA“** 24
Kolektív
- **V HORÚČAVÁCH HORELI SKLÁDKY KOMUNÁLNEHO ODPADU** 27
Kolektív
- **ODKANALIZOVANIE SLOVENSKÝCH MIEST A OBCÍ** 28
Kolektív

2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- **ZDRUŽENIE EXPRA VÍTA VÝZVU EURÓPSKEHO PARLAMENTU NASTAVIŤ V RÁMCI OBEHOVÉHO HOSPODÁRSTVA ŠTANDARDY ROZŠÍRENEJ ZODPOVEDNOSTI VÝROBCU** 31
Jana Gemeranová
- **ANALÝZA NÁKLADOV PODNIKU NA ZBER A SPRACOVANIE ODPADOV** 32
Tomáš Pavlík, Katarína Teplická
- **MOŽNOSTI RIEŠENIA POPLATKOV ZA ULOŽENIE ODPADOV NA SKLÁDKU** 35
Doc. Ing. Michal Stričík, PhD.
- **RUDERÁLNA VEGETÁCIA AKO DŮKAZ PRIEMYSELNÉHO A ANTROPOGÉNNEHO ZNEČISTENIA** 37
Eva Chmielewská, Miroslav Jurani, Monika Ursínyová
- **PRVÁ VÝZVA Z NOVÉHO OPERAČNÉHO PROGRAMU KVALITA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA** 40
Kolektív
- **MINISTERSTVO PODPORÍ Z FONDŮV EÚ MLADÝCH EKOFARMÁROV A MALÉ PODNIKY EKOLOGICKÉHO POĽNOHOSPODÁRSTVA** 41
Kolektív

3. SPEKTRUM

- **PROJEKT ŠETRENIA PITNEJ VODY V ŠKOLE** 41
Michal Stričík, Monika Čonková
- **FESTIVAL BAŽANT POHODA BOL PLNÝ DOBREJ HUDBY, POZITÍVNEJ ENERGIE A INŠPIRÁCIE, ENVI-PAK BOL OPĀŤ JEHO SÚČASŤOU** 43
Jana Gemeranová
- **VÝVOJ V KAUZE JAHODNÁ – FIRMA ENVIROREZORT ZAŽALUJE** 44
Kolektív
- **ODMIETNUTIE PROJEKTU RECYKLÁCIE ELEKTROODPADU MÔŽE VYJSŤ VRANOV DRAHO** 45
Kolektív
- **PIATY ROČNÍK CELOSLOVENSKEJ SÚŤAŽE MISS KOMPOST 2015** 45
PhDr. Angela Svíteková
- **SLNEČNÁ ENERGIA NEMÁ LEPŠIU ALTERNATÍVU** 46
Ing. Štefan Kuča

Takáčová Zita^{*)}, Ndoja Petra^{*)}

KLENOTNÍCKE ODPADY A ICH RECYKLÁCIA

ABSTRAKT

Práca je zameraná na charakterizáciu klenotníckych odpadov s obsahom ušľachtilých kovov, na ich pôvod, výskyt a zloženie. Ďalej sa v práci popisujú postupy spracovania klenotníckych odpadov, ktorých výber a aplikácia závisia od formy prítomnosti ušľachtilého kovu a jeho obsahu. Na recykláciu klenotníckeho odpadu sa používajú najmä rafinačné pyrometalurgické postupy, často sa kombinujú s elektrometalurgickými. Ďalšou alternatívou sú hydrometalurgické postupy, v ktorých sa využívajú agresívne lúhovacie činidlá, aby sa ušľachtilé kovy previedli do výluhu. V práci je vytvorený prehľad známych techník recyklácie klenotníckeho odpadu s popisom princípu činnosti, výhodami a nevýhodami a dosiahnutou čistotou získaného kovu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ:

Klenotnícky odpad, zlato, striebro, ušľachtilé kovy, recyklácia, hydrometalurgia.

ÚVOD

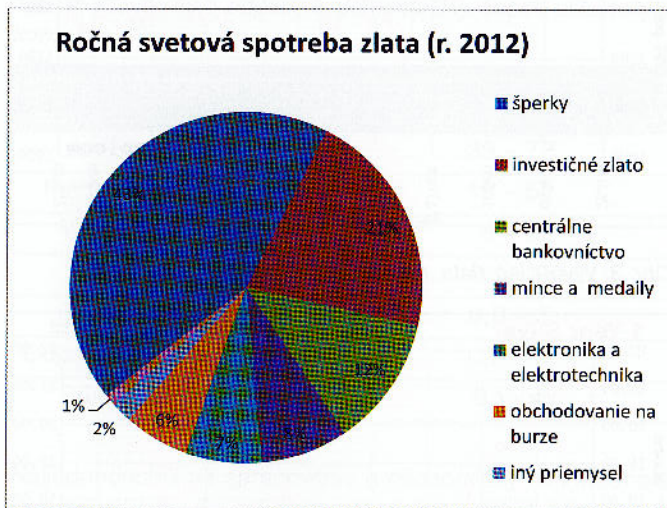
Klenotnícky odpad predstavujú zlomkové šperky a odpad z výroby šperkov, ktorý vzniká v rôznych výrobných operáciách – od tavenia až po dokončovacie operácie, akými sú brúsenie, leštenie a ďalšie. Po chemickej stránke sú to odpady s obsahom ušľachtilých kovov v rôznych zliatinách.

Medzi ušľachtilé kovy patrí zlato, striebro, platina a kovy platinovej skupiny, ako je paládium, ruténium, ródium, osmium a iridium. V klenotníctve sa používa najmä zlato, striebro a platina. Ostatné ušľachtilé kovy (ak sú prítomné) sú iba v minoritnom zastúpení a používajú sa ako legúry.

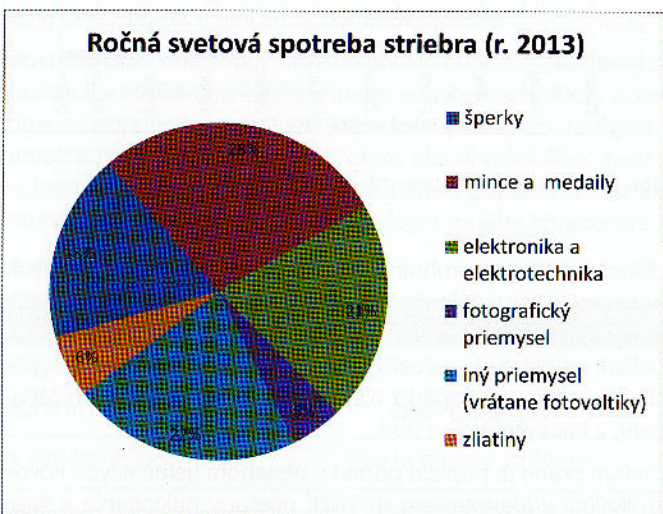
Klenoty môžu obsahovať aj určitý podiel neušľachtilých kovov, ktoré sa pridávajú za účelom ovplyvnenia požadovaných vlastností. Legovaním zlata kovmi ako meď, striebro, nikel, paládium a zinok sa získa zlato, ktoré nie je také mäkké ako rýdze. Okrem medi, ktorá sfarbuje zlato do červena, všetky ostatné legujúce kovy majú tendenciu sfarbovať zlato do biela, takže možno vyrobiť karátové zlato bielej farby [1].

Klenotnícky odpad je vysoko hodnotný a pri jeho recyklácii hrá významnú úlohu vysoká cena ušľachtilých kovov, preto hovorí v tomto prípade o odpade nie je celkom na mieste. Efektívne prepracovanie odpadov ušľachtilých kovov a ich recyklácia znižuje tlak na ťažbu a spracovanie primárnych surovín. Charakter a vysoký obsah ušľachtilých kovov v sekundárnych zdrojoch umožňuje používať jednoduché postupy v metalurgii, a tak je ich recyklácia lacnejšia ako prieskum a ťažba z ložísk.

Ročne sa na produkciu šperkov spotrebuje značné množstvo ušľachtilých kovov. Ušľachtilé kovy majú široké použitie nielen v klenotníctve, ale vo významnom množstve sa používajú aj v elektronickom a elektrotechnickom priemysle, resp. na výrobu katalyzátorov, v zubnom lekárstve a pod. Ročnú spotrebu dvoch najpoužívanejších ušľachtilých kovov – zlata a striebra v rôznych odvetviach znázorňujú grafy na obr. 1 a obr. 2.



Obr. 1: Ročná svetová spotreba zlata podľa odvetví, rok 2012 [2]



Obr. 2: Ročná svetová spotreba striebra podľa odvetví, rok 2013 [3]

Zdroje uvádzajú [2, 3], že uvedená ročná spotreba kovov sa z prevažnej časti pokryje z primárnych zdrojov, z druhotných zdrojov sa získa približne 26 % používaného zlata a 20 % striebra.

* Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 04002 Košice, e-mail: zita.takacova@tuke.sk

Ceny ušľachtilých kovov sa prepočítavajú na 1 trójsku uncu = 31,1 g (skratka „oz“). Cena zlata na svetových trhoch sa v súčasnosti pohybuje na úrovni 1170 až 1200 USD/oz [4]. Cena striebra sa v poslednom roku pohybuje od 15 do 22 USD/oz [5]. Ročný vývoj cien oboch spomínaných kovov je znázornený v grafoch na obr. 3 a 4.



Obr. 3: Vývoj cien zlata, rok 2014-2015 [4]



Obr. 4: Vývoj cien striebra, rok 2014-2015 [5]

Ušľachtilé kovy z druhotných zdrojov sa získavajú z rôznych odpadov z komunálnej sféry aj priemyslu (v závislosti od ich výskytu). V rámci komunálnej sféry ide najmä o klenotníctvo. Ďalším zdrojom sú aj dosky plošných spojov z vyradených počítačov, resp. iný odpad z elektrických a elektronických zariadení, z katalyzátorov a pod.

Cieľom práce je popísať odpad s obsahom ušľachtilých kovov vznikajúci v klenotníctve, priblížiť postupy nakladania s týmto odpadom v súlade s platnou legislatívou a popísať príklady technologických postupov pre získavanie ušľachtilých kovov z klenotníckeho odpadu.

1. NAKLADANIE S KLENOTNÍCKYM ODPADOM

1.1. LEGISLATÍVNE OPATRENIA

Predpis, ktorý doposiaľ upravuje nakladanie s odpadmi je zákon NR SR 223/2001 Z.z. o odpadoch z 15. mája 2001 [6], ktorý bol viackrát novelizovaný. Od januára 2016 bude v

platnosti nový zákon NR SR č. 79/2015 Z.z. o odpadoch [7], ktorý bol schválený 17.3.2015.

Obe spomínané právne normy sa však nevzťahujú na nakladanie s odpadmi z drahých kovov, kam patrí aj klenotnícky odpad [6, 7]. Slovenská legislatíva pozná pojem „drahé kovy“, avšak odborná hutnícka verejnosť pre danú skupinu kovov používa pomenovanie „ušľachtilé kovy“, preto sa v celom príspevku používa tento výraz. Pojem „drahé kovy“ sa v práci uvádza iba pri citácii zákonov.

Právna norma, ktorá definuje klenotnícke odpady, je tzv. puncový zákon, presnejšie zákon NR SR o puncovníctve a skúšaní drahých kovov č. 94/2013 Z.z. z 3. decembra 2003 [8]. Zákon upravuje pôsobnosť orgánov štátnej správy na úseku puncovníctva a skúšania drahých kovov a drahých kameňov, skúšanie výrobkov z drahých kovov, identifikáciu drahých kameňov, práva a povinnosti výrobcu a pod.

Drahyými kovmi sú na účely tohto zákona zlato, striebro, platina, paládium, irídium, ródium, ruténium a osmium. Za výrobky z drahých kovov sa považuje napríklad klenotnícky, bižutérny, medailérsky a iný výrobok zo zliatin zlata, striebra, platiny alebo kombinácie týchto zliatin, klenotnícka zliatina, spájky a polotovary z drahých kovov určené na výrobu a opravu tovaru, zliatina z drahých kovov používaná v starostlivosti o chrup – „dentálne drahé kovy“, mince z drahých kovov, opotrebovaný, nekompletný alebo poškodený tovar obchodovaný spravidla za cenu v ňom obsiahnutého drahého kovu (ďalej len „zlomky“).

Puncový zákon ďalej vymedzuje zákonné rýdzosti, pričom rýdzosť znamená pomerný hmotnostný obsah drahého kovu v zliatine vyjadrený v tisícinách (1/1000). Rýdzosť rýdzeho kovu je 1000/1000.

Tovar je dovolené v tuzemsku vyrábať alebo dovážať zo zahraničia na obchodovanie v tuzemsku, iba ak má rýdzosť rovnú alebo vyššiu, ako je najnižšia zákonná rýdzosť.

Štátnu správu vo veciach puncovníctva a skúšania drahých kovov a drahých kameňov vykonávajú:

- a) *Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky,*
- b) *Puncový úrad.*

Podľa puncového zákona musia všetky zlaté, strieborné a platínové šperky, ktoré sú ponúkané v obchodoch na území SR na predaj, prejsť kontrolou na Puncovom úrade Slovenskej republiky, počas ktorej sa zisťuje rýdzosť šperkov [9].

Z uvedeného vyplýva, že pri recyklácii starých zlomkových šperkov a iného klenotníckeho odpadu je kľúčovým faktorom identifikácia chemického zloženia spracovávaného odpadu, pretože prítomnosť iných neželezných, prípadne ušľachtilých kovov znižuje rýdzosť zliatiny. Pokiaľ sa recyklovaný kov má opätovne použiť v klenotníctve, je potrebné dosiahnuť požadovanú minimálnu rýdzosť. Recyklačné postupy sa teda musia voliť na základe chemického zloženia, s cieľom dosiahnuť dostatočne vysokú rýdzosť získanej zliatiny. Ak sa pri recyklácii nedosiahne minimálna rýdzosť, resp. požadované chemické zloženie, je potrebné zliatinu legovať čistým kovom pre zvýšenie jeho obsahu.

1.2. DRUHY KLENOTNÍCKYCH ODPADOV

Hlavnú skupiny klenotníckeho odpadu predstavujú zlomky z komunálnej sféry. Ide najmä o poškodené staré šperky, ktoré končia vo výkupniach.

Ďalšiu skupiny odpadov tvoria odpady z výroby šperkov. Odpad vzniká vo všetkých fázach výroby - počas tavenia, odlievania, lisovania, strihania, vŕtania a pri dokončovacích prácach (leštenie, brúsenie). Tvorbe takýchto odpadov nie je možné zabrániť, čo vyplýva z technologického postupu - či už pri výrobe šperkov v malých dielňach, alebo masovej výrobe v továrňach. Odpad tvorí aj nadbytočný materiál pri výrobe, prípadne nepodarky alebo poškodené výrobky, teda tzv. výrobný odpad.

V tab. 1 je uvedený prehľad klenotníckych odpadov vznikajúcich pri jednotlivých operáciách výroby šperkov, ktoré (ak sa ich nepodarí získať, resp. zachytiť) tvoria straty ušľachtilých kovov.

Podľa [11] klenotnícka výroba šperkov v klenotníckych dielňach vytvára tri druhy odpadu:

- odpad „z umývania rúk“,
- odpad z leštenia šperkov,
- „podlahový odpad“.

Odpad „z umývania rúk“ tvoria smeti pochádzajúce z umývadiel, z oblečenia a z laboratórneho čistenia. Tvorí ho najčastejšie organická matrica, v ktorej sa nachádzajú zlaté častice v podobe drobných úlomkov, triesok, šupiniek a pod. Štatisticky tvorí odpad „z umývania rúk“ 41 % z celkového odpadu z remeselných dielní a obsahuje priemerné 3% zlata. Tento odpad obsahuje aj ďalšie komponenty, ako sú mydlo a prášok, čo spôsobuje zložitejšiu recykláciu.

Odpad z leštenia sa vytvára, ak sa čisté predmety lešia pomocou štetín rôznej tvrdosti. Odpad teda tvoria leštiace pasty a kovový prach, ktorý je zložený prevažne zo zlatých zliatin. Celkový podiel tohto odpadu v dielni predstavuje 26 %. Obsah zlata v ňom je asi 5 %.

Tab. 1: Typický odpad, resp. straty ušľachtilých kovov pri výrobe šperkov [10]

Proces	Zdroje odpadu	Popis
Tavenie a odlievanie	Tégliky a formy	Kov uväznený v trhlne
	Troskotvorná prisada a troska	Zlaté čiastočky
	Zvyšky z čistenia ingotov	Kov uväznený vo forme
Pracovné operácie	Valcovanie tyčí	Materiál sa lúpe
	Ťahanie drôtov	Časti sa odlomia
	Lisovanie a strihanie	Úlomky z lisovacieho stroja
	Žihanie a spájkovanie	Čiastočky uväznené v peci
Čistenie a finálna fáza	Rezanie, brúsenie, leštenie, frézovanie	Piliny, prach
Pracovníci a pracovné miesta	Oblečenie, vlasy, chodidlá	Zachytené zvyšky
	Podlahy, steny, poličky, svetlá, lavičky	Nahromadený prach
	Výlevky a odtoky	Zachytené čiastočky (filtre)

„Podlahový odpad“ sú smeti z podlahového zametania, ktoré obsahujú podiel zlatých častíc. Predstavuje 33 % z celkového odpadu remeselných dielní. Obsah zlata je približne 1 % [11].

Čo sa týka obsahu ušľachtilých kovov v klenotníckych odpadoch, zdroje sa značne rozchádzajú. Uvádza sa, že v starých šperkov sa môže nachádzať od 39 až 73 % ušľachtilých kovov. V prachu, ktorý sa zachytí na pracovných stoloch, lavičkách a podobne sa môže nachádzať až do 52 % ušľachtilých kovov [12, 13]. Prehľad percentuálneho obsahu ušľachtilých kovov v odpadoch z klenotníckych dielní je uvedený v tab. 2.

Tab. 2: Klenotnícke odpady a percentuálny obsah ušľachtilých kovov [12, 13]

Materiál	Obsah ušľachtilých kovov [%]
Staré šperky	39 - 73
Prach na lavičkách, stole	19 - 52
Usadeniny vo výlevke	6 - 8
Koberce a podlahy	0,1 - 9
Staré téglíky po tavení	0,8 - 5
Odpad pri leštení a zametaní	0,5 - 5
Brúsny papier a kefký	0,1 - 4

Najjednoduchší na spracovanie a ekonomicky najvýhodnejší klenotnícky odpad s ušľachtilými kovmi je výrobný odpad v podobe nepodarkov a poškodených kusov, pretože má presne známe chemické zloženie a neobsahuje takmer žiadne nečistoty. Veľmi hodnotnými sú aj zlomkové šperky.

Pri recyklácii môže byť problematický odpad z pracovných operácií v dielňach zachytený napr. vo výlevkách, ktorý obsahuje aj organické nečistoty, prípadne vysávačom zachytený prach a pod. Z dôvodu vysokej ceny, ako aj vysokého obsahu ušľachtilých kovov sa však aj tento odpad považuje za cennú druhotnú surovinu a existujú technológie na jeho spracovanie.

Pred samotným spracovaním sa pre skoncentrovanie zlatých častíček a odstránenie nečistôt, organických a sprievodných materiálov (napr. pást z leštenia, drobného prachu, textílií, vreciek do vysávačov a pod.) používa spaľovanie pri teplote približne 200 až 300 °C, keď tieto materiály vyhoria. Spálením vzniká popol a zlaté častíčky, ktoré obsahujú aj iné kovové prímеси. Popol sa od zlatých častíček oddelí pomocou sitovania. Až následne sa prístupí k samotnej recyklácii.

2. MOŽNOSTI RECYKLÁCIE KLENOTNÍCKEHO ODPADU

Klenotnícky odpad možno principiálne recyklovať tromi základnými postupmi:

- *pyrometalurgicky*
- *hydrometalurgicky*,
- *elektrometalurgicky*.

Medzi pyrometalurgické postupy recyklácie patrí oxidačná rafinácia, kupelácia a chlorácia. Klasickým hydrometalurgickým postupom je lúhovanie, to znamená prevod kovu do roztoku a jeho následné získavanie z roztoku. K elektrometalurgickým postupom patrí Wohlwillov elektrolytický proces a Fizzerov proces.

2.1. PYROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE

Pyrometalurgické procesy, ktoré sa používajú na rafináciu klenotníckeho odpadu, pozostávajú z tavenia odpadu, pričom dochádza k chemickým exotermickým reakciám, na konci ktorých sa získa kov v čistej forme.

Pri rafinačných technikách zlatých zliatin sa vychádza z unikátnych vlastností zlata, ktoré je odolné voči oxidácii a voči pohlcovaniu plynov. Pri tavení týchto zliatin sa povrch kovov neoxiduje, takže zlato možno rafinovať bez použitia ochranných krycích solí bez zbytočných strát.

Striebro naproti tomu kyslík pohlcuje, z toho dôvodu tavenie pri rafinácii striebra prebieha pod vrstvou dreveného uhlia, ktoré zabezpečí dezoxidáciu striebra.

Medzi najbežnejšie metódy rafinácie patrí pyrometalurgická oxidačná rafinácia a chlorácia.

2.1.1. Pyrometalurgická oxidačná rafinácia

Princípom oxidačnej rafinácie je selektívna oxidácia nečistôt základných kovov, ktoré sú prítomné v odpade v podobe legúr, prípadne z iných zdrojov. Oxidačné prostredie sa dosiahne prebublávaním taveniny vzduchom alebo kyslíkom pod vrstvou tavidla. Tým sa odstránia všetky prímesové kovy, ktoré v podobe ustálených oxidov vyplávajú na povrch a rozpúšťajú sa v tavidle vo forme trosky. Okrem oxidov kovov sa v troske sústreďujú aj nekovové inklúzie.

Tavenie prebieha viacstupňovo. Po prvom tavení s tavidlom na báze sódy vypláva na povrch troska, t.j. roztavené oxidy, ktoré sa z povrchu odstraňujú. Potom sa pridáva do taveniny tavidlo

so špeciálnym zložením a vháňa sa vzduch cez žiaruvzdorné trubice. Prímesové kovy ako zinok, cín, olovo a kadmium sa rýchlo a lacno odstránia v oxidickej forme a zhromaždia sa v troske. Troska sa znova odlieva a proces sa viackrát opakuje.

Proces je kompletný, keď zlatina zlata a striebra dosiahne požadovaný stupeň čistoty, čo trvá zhruba jednu hodinu. Troska vypláva a zlato-strieborná zliatina sa odlieva do železnej formy. Následne sa musí stanoviť zloženie zliatiny pred legovaním na karátové zlato [14].

2.1.2. Millerov chloračný proces

Millerov proces chlorácie patrí k najstarším a najrozšírenejším spôsobom rafinácie zlata a pozostáva z prebublávania chlóru cez roztavený ušľachtilý kov. V tomto procese sa klenotnícky odpad tavi v indukčnej peci, kde sa privádza plyný chlór do taveniny rotačnou tryskou.

Chloráciou sa odstraňuje striebro, meď, nikel spolu s inými kovmi vo forme nerozpustných chloridov, ktoré sa sústreďujú na povrchu taveniny v podobe trosky, alebo vo forme prchavých chloridov, ktoré sa musia zachytávať. Ďalej možno chloráciou v podobe chloridov odstrániť aj prvky, ako je selén, telúr, arzén a bizmut.

Proces chlorácie sa ukončí, keď začína s chlórrom reagovať aj zlato a vytvárajú sa purpurové výpary chloridu zlata, zvyčajne keď zlato dosiahne čistotu 99,6 – 99,7 %. Celkový čas uvedeného postupu je približne 2 až 4 hodiny. Chloridové výpary sa zachytávajú filtráciou cez dvojstupňové mokré filtre.

Proces má výhodu, že je rýchly a často sa používa pre primárnu rafináciu zlata. Pre bezpečné zaobchádzanie s plyným chlórrom sa požaduje dostatočné technické zabezpečenie a zručnosti. Preto tento proces nie je vhodný pre malú rafináciu klenotníkmi [15].

2.1.3. Kupelácia

Okrem dvoch vyššie uvedených postupov možno medzi pyrometalurgické metódy rafinácie klenotníckych zliatin zaradiť aj kupeláciu. Je to postup používaný na separáciu ušľachtilých kovov od základných neželezných kovov, ako je napr. olovo. Kupelácia sa hlavne v minulosti používala na stanovenie čistoty zlata – išlo o tzv. ohňovú skúšku.

V procese kupelácie sa zliatina obsahujúca ušľachtilé a základné kovy umiestni do téglika. Táto zmes sa roztaví pri teplote 1000 až 1100 °C. Po stuhnutí sa hmota pozostávajúca z ušľachtilých kovov a olova oddelí od trosky kovových oxidov a iného materiálu.

Po ochladení sa kovy umiestnia do špeciálnej nádoby z ílu, tzv. kupelky. Táto sa znovu vystaví pôsobeniu vysokej teploty, pri ktorej olovo oxiduje na oxid olovnatý, ktorý je kupelkou absorbovaný alebo sa zachytáva a následne kondenzuje.

Na konci kupelácie zlato a striebro zostáva v kupelke. Tento zliatok (zbavený olova) sa následne lúhuje v kyseline dusičnej, kde sa prevedie do výluhu striebro a zlato s vysokou čistotou ostáva v nerozpustnom zvyšku [15].

2.2. HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE

Hydrometalurgické spracovanie zahŕňa lúhovanie klenotníckych zliatin a následné získavanie kovov z výluhov. Zlato je odolné voči lúhovaniu v bežných minerálnych kyselinách, ako je kyselina sírová. V takom prípade sa odlúhujú neušľachtilé kovy a zlato ostáva v nerozpustnom zvyšku.

Tento spôsob je aplikovateľný len v prípadoch, keď materiál obsahuje nízky podiel zlata. Pri klenotníckych zliatinách je nepoužiteľný.

Na prevod zlata do roztoku je potrebné agresívne prostredie za prítomnosti komplexotvorného a oxidačného činidla. V tom prípade však do roztoku prejdú všetky prítomné kovy a roztok je potrebné následne rafinovať.

Z primárnych surovín sa zlato aj striebro získava zásaditým oxidačným kyanidizačným lúhovaním, existujú však aj iné alternatívy, ako je lúhovanie v lúčavke kráľovskej ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$), v tiomočovine, v tiokyanáte a pod. Na získavanie zlata z roztoku možno použiť redukčné zrážanie, kvapalinovú extrakciu, vylučovacie elektrolýzu a pod.

V prípade hydrometalurgického spracovania klenotníckeho odpadu sa uplatňuje najmä:

- lúhovanie v lúčavke kráľovskej s následným zrážaním zlata z roztoku,
- Minataur proces,
- a ďalšie.

2.2.1. Lúhovanie v lúčavke kráľovskej

Lúhovanie v lúčavke kráľovskej je pravdepodobne najpoužívanejší proces pri rafinácii klenotníckych odpadov, pri ktorom sa môže produkovať zlato s čistotou 99,99 %. Vyplýva to zo skutočnosti, že zmes kyseliny chlorovodíkovej a dusičnej v pomere 3:1 (tzv. lúčavka kráľovská) môže rozpustiť zlato. Lúhovaním klenotníckeho odpadu v lúčavke sa vytvára rozpustný chlorid zlata.

Hlavným obmedzením tohto procesu je, že materiál by mal mať obsah striebra $\leq 10\%$, aby sa zabránilo zablokovaniu lúhovania odpadu tvorbou nerozpustného chloridu strieborného AgCl . Striebro sa v prítomnosti chloridových iónov totiž nerozpúšťa, ale vytvára zrazeninu AgCl , ktorá môže proces rozpúšťania zlata v elektrolyte spomaľovať, prípadne až zastaviť.

Zlato sa z roztoku selektívne vyzráža redukčným činidlom, ako je síran železnatý, síran sodný alebo oxid siričitý. Menej často sa používajú redukčné činidlá organického pôvodu ako hydrazín, formaldehyd, kyselina šťaveľová a hydrochinón. Nevýhodou použitia organických činidiel je vznik veľkého objemu plynov a ich prípadná karcinogenita.

Po vyzrážaní sa zlato odfiltruje, prečistí, vysuší a výsledný prach sa taví do ingotov. Nevýhodou je vznik plyných oxidov dusíka, ktoré sa musia zachytávať [15, 16].

Na obr. 5 je znázornený redukciou získaný rafinovaný zlatý prášok.



Obr. 5: Zlatý prášok získaný redukčným zrážaním rafinovaného výluhu

2.2.2. Minataur proces

Minataur proces vyvinula spoločnosť Mintek a ide o hydrometalurgický postup spracovania odpadov bohatých na zlato pomocou chloridových roztokov. Okrem klenotníckych odpadov možno týmto postupom spracovávať aj odpady z priemyselnej výroby s obsahom ušľachtilých kovov, napr. anódové kaly.

Výluh s obsahom zlata sa následne podrobi kvapalinovej extrakcii za účelom odstránenia nečistôt, pričom sa získa čistý rafinovaný roztok zlata. Z roztoku sa zlato získa cestou redukčného zrážania vo forme vysokočistého prášku. Zlatý prášok sa následne taví a odlieva do granúl s čistotou 99,99 % [17].

2.3. ELEKTROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE

Elektrometalurgické postupy spracovania klenotníckeho odpadu sa realizujú pôsobením elektrického prúdu v elektrolytických celách, kde dochádza k vylučovaniu kovov s vysokou čistotou na katóde.

Ak sa kov rozpúšťa z anódy, hovorí sa o *rafinačnej elektrolýze*, keď anódou je znečistený kov, ktorý je potrebné rafinovať. Ak sa požadovaný kov nachádza v roztoku a z neho sa vylučuje na katóde, ide o *vylučovaciu elektrolýzu*. V prípade klenotníckych zliatin sa uplatňuje rafinačná elektrolýza, napr. Wohlwillov elektrolytický proces alebo Fizzerov proces.

2.3.1. Wohlwillov elektrolytický proces

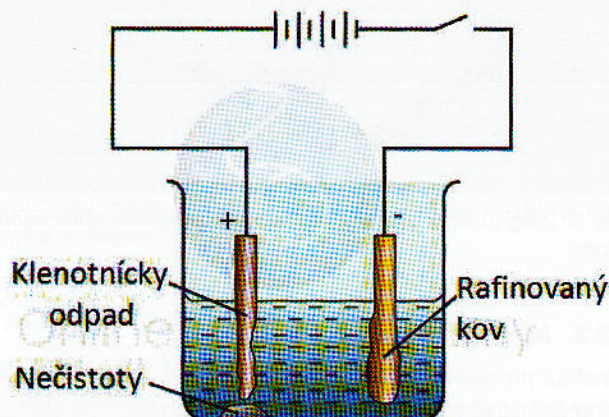
Princíp je znázornený na obr. 6. V procese rafinácie zlatých zliatin je elektrolytom kyselina chlorovodíková. Katóda je zvyčajne tenká doštička z 24 karátového zlata. Klenotnícky odpad v podobe zliatin (východiskový materiál) tvorí anódu.

Vplyvom elektrického prúdu, ktorý prechádza elektrolytom medzi katódou a anódou, sa ióny zlata z rozpustnej anódy prenášajú na katódu, kde sa redukujú. Typická čistota takto získaného zlata je 99,999 %. Po úplnom rozpustení anódy sa zlatá katóda vyberie, opláchnie a roztaví sa do ingotov.

Celý proces však trvá niekoľko dní. Zdroje uvádzajú, že ekonomicky výhodnejšie je použiť elektrolytickú rafináciu až ako posledný krok po inej rafinačnej technike, napr. po chlorá-

cii, pri ktorej možno získať zlato s čistotou 95 %, a následnou elektrolytickou rafináciou sa čistota upraví na 99,999 % [16].

Obdobne možno rafinovať aj klenotnicke zliatiny, v ktorých hlavným kovom je striebro. Používajú sa však rozdielne katódy aj elektrolyty.



Obr. 6: Zjednodušená schéma elektrolytickej rafinácie

2.3.2. Fizzerov process

Je variantnou Wohlwillovho elektrolytického procesu, avšak s nižšou kapacitou. Katóda je oddelená od anódy pórovitou keramikovou bunkou, ktorá funguje ako polopriepustná membrána, cez ktorú môže prechádzať elektrický prúd, ale rozpustné ióny nemôžu. Takto sa pred membránou zachytávajú zlaté ióny a vzniká koncentrovaný roztok zlata a iných rozpustných kovových chloridov. Nerozpustné chloridy, striebro a iné kovy sa usadia na dne bunky.

Bunka sa periodicky vyprázdňuje a zlato sa z roztoku vyzráža selektívnym redukčným činidlom. Touto cestou možno získať zlato s čistotou 99,99 %.

Na rozdiel od Wohlwillovho procesu, možno týmto spôsobom spracovať zlatý klenotnícky odpad, ktorý obsahuje až 10 % striebra. Vytváraný chlorid strieborný sa musí odstraňovať z povrchu anódy v pravidelných intervaloch [16].

Všetky uvedené metódy majú svoje výhody a nevýhody. V tab. 3 sú tieto výhody a nevýhody zhrnuté, a to vrátane dosiahnutej čistoty predmetného ušľachtileho kovu (v tomto prípade zlata).

Výber metódy spracovania klenotníckych odpadov závisí od zloženia vstupného materiálu, požiadaviek na čistotu získaného produktu, množstva dostupného odpadu, ekonomickej náročnosti na proces a zariadenia a pod. Metódy sa často zvyknú kombinovať, aby sa získala čo najčistejšia forma ušľachtileho kovu. Posledný krokom v spracovaní býva elektrolytická rafinácia, kde možno dosiahnuť čistotu až 99,999 %.

Takto získané ušľachtilé kovy sa následne môžu opätovne použiť v klenotníctve. V mnohých prípadoch je potrebné do získaného ušľachtileho kovu pridať vysokočistú formu za účelom zvýšenia jeho absolútneho obsahu v zliatine. Tiež sa pridávajú legúry v podobe iných ušľachtilých (Ag, Pt, Pd) alebo aj neželezných kovov (Cu, Ni) na ovplyvnenie vlastností.

ZÁVER

Vzhľadom k tomu, že obsah ušľachtilých kovov v rudách býva veľmi nízky (0,0001 – 0,0007 %) a ich primárne získavanie je finančne aj technologicky veľmi náročné, je ich recyklácia v súčasnej dobe nutnosť. Klenotnicke odpady sú z tohto pohľadu odpad veľmi hodnotný a nemožno pochybovať o jeho význame hlavne z dôvodu vysokej pridanej hodnoty recykláciou získaných produktov.

Recyklácia klenotníckych zliatin je rokmi overená a zaužívaná technológia. Kvôli vysokému obsahu ušľachtilých kovov v klenotníckom odpade sa na recykláciu využívajú najmä rafinačné postupy. Najlepší výsledok rafinácie sa najčastejšie dosiahne kombináciou viacerých metód.

V článku je vypracovaný prehľad techník zaužívaných pri rafinácii klenotníckych zliatin. Ako najvhodnejšie, menej nákladné a časovo nenáročné sa javia oxidačné tavenie alebo chlorácia a následná elektrolytická rafinácia, tzv. Wohlwillov proces.

Na Slovensku existuje viacero prevádzok, ktoré vyrábajú šperky, pričom produkujú aj výrobný odpad, ktorý následne opätovne využívajú. Tiež existuje mnoho výkupní zlomkových šperkov, kde sa tento odpad sústreďuje a odpredáva na spracovanie.

Tab. 3: Klenotnicke odpady a percentuálny obsah ušľachtilých kovov [12, 13]

Metóda	Výhoda	Nevýhoda	Obsah Au [%]
Oxidačná rafinácia	Tavenie a rafinácia v jednom, úspora času, min. straty Au, Ag	Potrebná ďalšia separácia Au od Ag	Zliatina Au + Ag
Kupelácia	Vysoká čistota získaného kovu	Vznik toxických výparov PbO	99,99
Millerov proces	Rýchly - použitie pre primárnu rafináciu	Nevhodný pre rafináciu v malom	99,5
Lúhovanie	Menej nákladný, environmentálne prijateľnejší ako pyrometalurgické postupy	Výpary oxidov dusíka, nutné získavanie Au z roztoku	99,99
Wohlwillov proces	Najvyššia dosiahnutá čistota kovu	Proces trvá aj niekoľko dní	99,999
Fizzerov proces	Aj klenotnícky odpad s vyšším obsahom Ag	Nutné pravidelné odstraňovanie AgCl z anódy	99,99

V Čechách je silným hráčom na trhu v oblasti recyklácie ušľachtilých kovov spoločnosť s dlhoročnou tradíciou Safina, a.s., ktorá sa okrem iného zaoberá ja recykláciou klenotnic- kých zliatin. Okrem toho prepracováva aj iné odpady s vyso- kým obsahom ušľachtilých kovov, napr. dentálne odpady.



Aj výskumné činnosti na Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach sa okrem iného sústreďujú na recykláciu odpadov ušľachtilých kovov. Katedra sa zameriava prevažne na výskum a vývoj hydrometalurgických postupov spracovania a recyk- lácie odpadov ušľachtilých kovov, ktoré sa obecné považujú za environmentálne prijateľnejšie ako pyrometalurgické a sú vhodnejšie pre chudobné vstupné suroviny.

Na pôde katedry vzniklo v roku 2003 výskumné laboratórium Centrum spracovania odpadov CENSO [18], ktoré je určené na skúmanie možností úpravy, spracovania alebo využitia od- padov ako potenciálnych druhotných surovín sofistikovanými metódami a na vyvíjanie a overovanie nových postupov.

Podakovanie:

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou zna- losťných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinan- covaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto práca tiež vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

Použitá literatúra:

- [1] *Gold and Gold Alloys*, online. Dostupné na internete: <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=ChcekArticle&site=ktn&NM=230>, citované [30.06.2015].
- [2] *Gold Supply and Demand 2009 - 2014*, online. Dostupné na internete: <http://www.free-bullion-investment-guide.com/gold-supply-and-demand.html>, citované [28.06.2015].
- [3] *World Supply and Demand for Silver*, online. Dostupné na internete: <http://goldsilver.co.nz/world-supply-demand-silver/>, citované [28.06.2015].
- [4] *1 Year Gold Chart*, online. Dostupné na internete: <http://www.kitco.com/charts/livegoldnewyork.html>, citované [27.06.2015].
- [5] *Live Spot Silver Price*, online. Dostupné na internete: <http://www.kitcosilver.com/>, citované [27.06.2015].
- [6] Zákon NR SR č. 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [7] Zákon NR SR č. 79/2015 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [8] Zákon NS SR č. 94/2013 Z.z. o puncovníctve a skúšaní drahých kovov (puncový zákon) a o zmene niekto- rých zákonov.
- [9] *Puncovné značky - Slovenská republika* [online]. Do- stupné na internete: <http://www.korai.sk/punc>, citova- né [30.06.2015].
- [10] Delfini M., Manni A., Massacci P.: *Technical note gold recovery from jewellery waste*, *Minerals Engineering* 13, 663-666, 2000.
- [11] Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P.: *Characterization and sampling of jewelery waste in Italy*. In: *Proc. Second Biennial International Conference on Chemical Measurement and monitoring of the Enviroment*. *EnviroAnalysis* 98, Ottawa 1998a, pp. 529-534
- [12] Loewen, R.: *A survey of recovery from Jewelers scrap*, *Proceedings, Santa Fe symposium on jewelery manu- facturing technology*, 1987, s.143.
- [13] Loewen, R.: *Refining Jeweler's Wastes*, *Proceedings, Santa Fe symposium on jewelery manufacturing tech- nology*, 1989, s. 331.
- [14] *Refining metal waste*, online. Dostupné na internete: <http://silverprospector.com/library/metalwaste.pdf>, citované [30.06.2015]
- [15] *Processes for refining gold jewelry scraps and wastes* [online]. Dostupné na internete: <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/ajm-roads-2-recovery.htm>, citova- né [30.06.2015].
- [16] Corti, W. CH.: *Recovery and refining of gold jewellery scrps and wastes: The santa fe symposium of jewel- ry manufacturing technology* 2002, p. 1-19.
- [17] *Gold mining and processing in South Africa*, online. Dostupné na internete: <https://vula.uct.ac.za/access/content/group/9eafe770-4c41-4742-a414-0df36366a-be6/Mining%20and%20Mineral%20Processing%20Resource%20Pack/Gold%20Learner%20Informa- tion%20sheets.pdf>, citované [30.06.2015].
- [18] *Centrum spracovania odpadov* [online]. Dostupné na internete: www.censo.sk, citované [06.07.2015].