

# Zlato a jeho kyanidové lúhovanie

V ostatných rokoch svetová ročná ťažba zlata výrazne vzrástla a v súčasnosti dosahuje 2 500 t. Svetové zásoby zlata sa odhadujú na 89 000 t, z toho približne 40 % je na území Južnej Afriky, ktorá je zároveň jeho najväčším producentom (takmer 14 % svetovej ťažby). Ďalšími významnými producentmi podieľajúcimi sa na svetovej ťažbe zlata sú USA, Austrália, Čína, Rusko, Peru, Kanada a Indonézia. Dopyt po zlate ovplyvňujú tri hlavné oblasti: šperkárstvo, priemysel a investície. Najmä investície do zlata v posledných rokoch výrazne vzrástli a boli hlavným činiteľom ovplyvňujúcim pohyb jeho ceny. Celkový dopyt má rastúci trend a v roku 2005 predstavoval 3 754 t. Zvýšený dopyt vyplýva z toho, že v čase rastúcej inflácie sa zlato stáva zárukou hodnoty a ochranou pred infláciou. Svetová cena zlata odráža ekonomickú stabilitu medzinárodných vzťahov, závisí však aj od surovínovej základne a ďalších faktorov, ktoré priamo alebo nepriamo ovplyvňujú jeho úžitkovú hodnotu (politický vývoj vo svete, extrémne výkyvy počasia, špekulatívny nákup a predaj na burzách). Odhaduje sa, že stúpajúci trend ceny zlata na svetových trhoch bude pretrvávajúci a je pravdepodobné, že prekoná doteraz najvyššie zaznamenanú cenu 873 USD/tr. oz (trojská unca = 31,1035 g) z októbra 1980.

## Vlastnosti zlata a jeho využitie

Zlato je žltý kujný kov s bodom tavenia 1 063 °C. Je inertné voči kyselinám a zásadám, rozpúšťa sa len v lúčavke kráľovskej, kyanide sodnom a v ortuti. Zlato nekoroduje, nestráca lesk pri atmosférických vplyvoch a taktiež nemení farbu. Je najkujnejšie zo všetkých kovov a je veľmi ťažné. Zlato má vysokú odrazivosť pre infračervené žiarenie a viditeľné spektrum, s väčšinou kovov ľahko tvorí zliatiny, má vysokú elektrickú a tepelnú vodivosť. Je absolútne nealergické a ľahko sa tvaruje, čo má veľký význam pre šperkárstvo, kam smeruje väčšina jeho produkcie (84 %). Používa sa tiež v elektrotechnike (6 %), v kozmonautike na výrobu tieniacich ochranných zariadení pred intenzívnym slnečným žiarením a v leteckom priemysle na výrobu plošných spojov, konektorov a reflektorov infračerveného žiarenia. Ďalšou oblasťou použitia zlata je raziene mincí a pamätných medailí a výroba dentálnych náhrad. Zlato sa v podobe organometalických zlúčenín používa na dekoráciu porcelánu a skla. Z priemyselného a zlatníckeho použitia sa zlato recykluje; odhaduje sa, že recykláciou sa zabezpečuje 30 až 50 % svetovej spotreby zlata. V zlatníctve a elektrotechnike sa spotreba zlata a jeho zliatin znižuje aplikáciou pozlátených súčastí z bežných kovov a je nahrádzané paládiom, platinou a striebrom. Mierou rýdzosti zlata je karát, v tomto význame je 1 karát 1/24 rýdzosti podľa hmotnosti, preto 24-karátové zlato je rýdze zlato (99,99 %).

Zlato sa vyskytuje vo viacerých genetických typoch ložísk. Je prítomné v zlatonosných konglomerátoch, v ryžoviskách (rozsypoch), v subvulkanických hydrotermálnych ložiskách, v porfýrových a metasomatických ložiskách a ako prímies sulfidických rúd. Väčšina svetových ložísk patrí medzi hydrotermálne ložiská a ryžoviská. Zlato sa v týchto ložiskách vyskytuje vo viacerých modifikáciách – jednak ako rýdzy kov, prírodná zliatina so striebrom (elektrum) a inými kovmi (Cu, Hg, Pd, Pt, Ir, Rh), ako aj vo forme teluridov. Zlato sa nachádza aj v sulfidoch antimónu, arzénu, medi, železa a striebra.

## Technologické možnosti úpravy

Z hľadiska úpravy zlatonosných rúd je rozhodujúce

poznanie genetického typu zrudnenia a väzby zlata v ňom, čo je podmienkou určenia technológie úpravy tak, aby bola zaručená maximálna výťažnosť zlata pri najefektívnejšom usporiadaní technologickej schémy. Úprava zlatonosných rúd je charakterizovaná špecifickými znakmi, ktoré majú viac-menej všeobecnú platnosť pre všetky spracovávané typy rúd: požiadavka vysokej výťažnosti, ktorá väčšinou presahuje hranicu 90 % (výnimkou je lúhovanie na haldách), prevládanie lúhovacích pochodov, pričom upraviteľnosť rudy je posudzovaná podľa toho, ako je ruda lúhovateľná v roztoku kyanidu, prechod na ťažbu chudobnejších rúd s koloidne rozptýleným zlatom a potrebu priameho lúhovania. Vo všeobecnosti sú v súčasnosti ekonomicky ťažiteľné rudy s obsahom 2 až 5 g.t<sup>-1</sup> Au pri povrchovom dobývaní a 5 až 10 g.t<sup>-1</sup> Au pri hlbinnom dobývaní v závislosti na genetickom type zrudnenia a jeho technologickom a ekologickom spracovaní.

V súčasnosti sa vo svete používajú 4 rôzne technologické postupy na získavanie zlata z rúd:

1. Gravitačná technológia, ktorá oddeľuje voľné (makroskopické) zlato. Gravitačný koncentrát sa môže získať postupnými gravitačnými stupňami odlučovania až do konečného produktu, ktorý sa potom taví. Táto metóda je účinná, ak je v rude prítomné makroskopické zlato (zlatinky).

2. Flotačná technológia je chemický spôsob rozdzružovania, založený na výberovom spájaní vzduchových bubliniek s tuhými časticami vo vodnom prostredí. Používa sa zvyčajne na získanie zlata, ak sa objavuje vo frakcii menšej ako je 0,075 mm alebo je asociované so sulfidickými minerálmi. Prvotný flotačný koncentrát môže byť ďalej purifikovaný dodatočnými stupňami flotácie až po produkt vhodný na tavenie.

3. Lúhovacia technológia sa zvyčajne používa, ak drahé kovy nie sú extrahovateľné gravitačne, ani flotáciou. Najčastejšie sa vo svete používa technológia CIL (*Carbon In Leach*), ktorá využíva na extrahovanie zlata kyanid sodný (NaCN) a na sorpciu zlatokyanidových komplexov aktívne uhlie.

4. Štvrtou alternatívou technológie je vhodná kombinácia týchto troch základných technologických postupov.

Kyanidové lúhovanie predstavuje v súčasnosti jednu z najrozšírejších technológií extrakcie zlata, zároveň je to však v súčasnosti technológia najviac medializovaná, najmä vo vzťahu k tvorbe a ochrane životného prostredia. Moderné lúhovacie technológie sú takmer výlučne postavené na modifikáciách CIL procesu a sú optimalizované z hľadiska výťažnosti, ako aj spotreby a recyklácie chemických látok. Proces úpravy technológiou CIL prebieha po rozdrvení a rozomletí rudy a po prípadnej gravitácii alebo flotácii týmto spôsobom:

1. Kal obsahujúci zomletú rudu s vodou sa zmieša s kyanidom sodným, aktívnym uhlím a inými procesnými chemikáliami v nádržiach pri pH 10,5 až 11. Z tejto substancie kyanid vylúhuje zlato a zlato-kyanidové komplexy



sa naviažu na aktívne uhlie, ktoré sa následne z procesu odstráni. Kyanid a vápenný roztok v zostávajúcom kale sa v rámci technologického okruhu odstráni a vracia sa späť do technologického procesu. Celý proces lúhovania trvá 36 hodín.

2. Aktívne uhlie sa neutralizuje a eluáciou (vymývaním horúcim roztokom) sa zlato dostane do roztoku procesom AARL (*Anglo-American Research Laboratories*), ktorým sa aktívne uhlie vyperie v kyslom kúpeli a následne vo vodnom kúpeli. Samotná eluácia sa vykonáva roztokom NaCN (3 %) a NaOH (1 %) horúcim 110 °C v dĺžke trvania 30 minút. Zlato a prípadné striebro sa zachytáva na povrchu nehrdzavejúcich oceľových katód, ktoré sa z nich zmýva. Ak tzv. zlatý kal obsahuje aj prímies ortuti, táto sa odstraňuje v ortuťovej retorte destiláciou. Vysušený kal sa potom taví v elektrickej indukčnej peci a uchováva pred jeho prepravou na rafináciu.

3. Aktívne uhlie sa reaktivuje v peci a vracia sa späť do CIL procesu.

4. Zbytkový kyanid sa pred jeho vypustením na odkalisko detoxifikuje (neutralizuje). Detoxifikácia kyanidov vo všeobecnosti spočíva v oxidácii kyanidu, čím sa kyanidová molekula rozkladá na plyny oxidov uhlíka a dusíka. Tým sa obsah kyanidov znižuje pod povolený limit a 75 % zbytkových kyanidov podlimitného obsahu sa rozloží alebo vyprchá takmer okamžite po uložení kalu na odkalisko.

Najväčšie banské spoločnosti už desiatky rokov hľadajú plnohodnotnú alternatívu za kyanid sodný používaný pri extrakcii zlata v úsilí dosiahnuť zníženie nákladov na úpravu rudy. Ako možná náhrada kyanidov bolo vytipovaných viacero činidiel, okrem tých, ktoré sa používali pred zavedením kyanizácie. Niektoré z nich boli odskúšané aj poprepádzkovými alebo prevádzkovými pokusmi.

Priebeh procesu s tiosulfátom je veľmi komplikovaný,

navyše si vyžaduje prítomnosť amoniaku s vysokou spotrebou činidiel. Zlato-tiosulfátový komplex je desaťkrát slabší, než zlato-kyanidová substancia. Navyše sa zatiaľ nepodarilo vyvinúť optimálny spôsob na získanie kovového zlata z tiosulfátového lúhovacieho roztoku na prevádzkovej úrovni.

Ako možná náhrada kyanidu bola tiež skúmaná tiomočovina, jej komplexy so zlatom sú však 15-krát slabšie ako zlato-kyanidové. Lúhovanie tiomočovinou musí prebiehať v ultrakyslom prostredí, vyžadujúcom si špeciálnu aplikáciu materiálov a postupov, čo zvyšuje nákladové položky a prevádzkové riziká. Ako možný karcinogén predstavuje tiomočovina tiež potenciálne zdravotné riziko.

Niektoré z halogénových procesov sa využívajú pri extrakcii zlata, napríklad z rafinačných zrazenín medi bohatých na zlato, nie sú však vhodné na extrakciu zlata z rúd. Zlato-halogénové komplexy sú nestabilné a vyžadujú si takú úroveň chemicko-technologickej kontroly procesu, ktorá je na prevádzkovej úrovni nedosiahnuteľná. Navyše halogény sú veľmi reaktívne a toxické pre akvatické spoločenstvo a sú veľmi náročné na skladovanie a manipuláciu s nimi.

Na ostatných činidlách sa robili skúšky len v obmedzenom rozsahu, resp. laboratórnymi pokusmi z dôvodov ich vysokej ceny alebo náročných prevádzkových podmienok. Všetky alternatívne procesy extrakcie, o ktorých by sa mohlo uvažovať ako o náhrade kyanizácie, sú buď menej účinné, nákladnejšie alebo náročnejšie na technologické podmienky a vyžadujúce si veľké množstvá a koncentrácie rôznych chemikálií. Výskum zatiaľ nenašiel takú technológiu, ktorá by sa dala v blízkej budúcnosti použiť ako alternatíva kyanidového lúhovania. Tiež je potrebné poukázať na to, že doterajšie štúdie opisujúce alternatívne technológie sú viac zamerané na samotný proces extrakcie zlata, menej už na postupy detoxifikácie či recyklácie lúhovacích roztokov v prevádzkových podmienkach, alebo na bezpečné skladovanie a manipuláciu s chemikáliami.

### Technológie na detoxifikáciu kyanidov

V súčasnosti sú známe nasledovné spôsoby detoxifikácie kyanidov zo zbytkového kalu:

1.  $SO_2$  /Air:  $SO_2$  sa pridáva do technologického okruhu v rozpustnej forme. Vzduch normálnej teploty sa vháňa do reaktora, aby sa zabezpečili oxidačné podmienky pri reakcii  $SO_2$  a kyanidu. Kyanid oxiduje na kyanát katalytickou reakciou v prítomnosti medi v rozsahu pH 9 - 10. Druhá alternatíva procesu spočíva v injektovaní plynného  $SO_2$  do kalu pri pH 7 - 9, pričom vháňanie vzduchu v týchto podmienkach nie je potrebné.

2. *Alkalická chlorácia* je mierne zastaralý proces, v súčasnosti vo všeobecnosti nahradzovaný procesom  $SO_2$  /Air. Je dvojstupňový, v prvom stupni prebieha rýchla oxidácia kyanidu na toxický dikyán. V alkalických

podmienkach (pH 10 - 11) sa dikyán následne mení na kyanát, preto je potrebné v priebehu detoxifikácie udržiavať alkalické prostredie. Najväčšou nevýhodou tohto procesu je potenciál tvorby chlorovaných uhlíkovodíkov, ktoré sú tiež toxické, ale oveľa stabilnejšie ako samotný kyanid. Ďalšou nevýhodou je produkcia odpadových vôd so zvýšeným obsahom chloridov. Účinnosť procesu pri neutralizácii Fe kyanidu z odpadovej vody je relatívne nízka.

3. *Neutralizácia kyanidov peroxidom vodíka* je procesom pre úpravu roztokov používaných pri pokovovaní. Tento proces využíva hydroxid vodíka katalyzovaný meďou a formaldehydom na zvýšenie kinetiky reakcie. Variantou tohto procesu je aplikácia medi namiesto formaldehydu, ktorá sa už nachádza priamo v kale, preto nemusí byť pridávaná. Nevýhodou tohto procesu sú vysoké náklady a menšie medzinárodné skúsenosti s jeho uplatňovaním v praxi. Detoxifikácia pomocou  $H_2SO_5$  (kyselina peroxosírová) je najúčinnnejším variantom tohto procesu. Jeho prednosťou je citlivosť činidla na prítomnosť tranzitných kovov, čo znamená že môže byť použitý na čistenie kalov. Najväčšou nevýhodou tohto procesu je to, že náklady na neutralizáciu kyanidov z kalu sú oveľa vyššie pri porovnateľnej účinnosti s procesom  $SO_2$  /Air.

4. *Neutralizácia kyanidov biologickou cestou* sa dosahuje oxidáciou a sorpciou komplexov kyanidu na biofilm. Tento proces je možné použiť len na roztoky, je veľmi nákladný a vyžaduje rozsiahle plochy.

5. *Ozonizácia* sa v súčasnosti používa pre neutralizáciu kyanidov z malých množstiev roztoku, nie kalov. V hydrometalurgii sa tento postup nevyužíva.

6. *Adsorpcia na aktívne uhlie* sa môže použiť na katalytickú oxidáciu kyanidu na kyanát. Nedosiahne sa však zníženie obsahu voľných kyanidov, preto musí byť doplnená ďalšími technologickými stupňami. Pri neutralizácii kyanidov s vysokým podielom voľných kyanidov je uplatnenie ekonomicky nereálne.

7. *DTOX proces* bol vyvinutý na čistenie odpadových vôd s obsahom kyanidu. Predbežné laboratórne pokusy poskytujú výsledky porovnateľné s procesom  $SO_2$  /Air a procesom využívajúcim peroxosírovú kyselinu. V praxi však v prevádzkových podmienkach nebol odskúšaný a nie je známe, či je vhodný aj na čistenie kalov.

8. *Proces ROLB* by sa mohol dať použiť pri neutralizácii kyanidov z kalov, tekutín, vrátane odpadových kalov z CIL procesu, výluhov hald a pokovovacích roztokov. Pokovovacie roztoky majú rádovo vyšší obsah tiokyanátov ako kaly CIL procesu. Technológia nie je zatiaľ overená v prevádzkových podmienkach, jej nákladovosť je neznáma.

Ostatné detoxifikačné procesy a technológie schopné odstrániť kyanidy sú väčšinou v prevádzkových podmienkach neoverené, nedostatočne účinné, prípadne vysoko špecializované pre iný účel, ako je extrakcia zlata z rudy. Spätne získanie (rekuperácia) kyanidu z kalu a jeho návrat do procesu je alternatívny alebo prídavný proces, ktorý však zvyčajne vyžaduje vysoké kapitálové a prevádzkové náklady, preto sa zvyčajne nepoužíva. Prevádzková verzia tohto procesu však v každom prípade vyžaduje vybudovanie sekundárneho, prípadne terciárneho stupňa neutralizácie kyanidov na dosiahnutie podlimitných obsahov voľných kyanidov pred vypustením kalu na odkalisko. Tie sú uvedené v ods. 6 článku 13 smernice Európskeho parlamentu a Rady EÚ č. 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpa-



Kremenná žilka so zlatom (Kremnica)

dom z ťažobného priemyslu takto: „V prípade odkaliska, v ktorom je prítomný kyanid, prevádzkovateľ zabezpečí, aby sa koncentrácia kyanidu rozpustiteľného v slabej kyseline znížila na najnižšiu možnú úroveň použitím najlepších dostupných techník a v každom prípade pri zariadeniach na nakladanie s odpadmi, ktorým sa udelilo povolenie do 1. mája 2008, alebo ktoré sú už vtedy v prevádzke, aby koncentrácia kyanidu rozpustiteľného v slabej kyseline v mieste vypúšťania kalu z úpravárenského zariadenia do odkaliska neprekročila 50 ppm od 1. mája 2008, 25 ppm od 1. mája 2013, 10 ppm od 1. mája 2018 a 10 ppm pri zariadeniach na nakladanie s odpadmi, ktorým sa udelilo povolenie po 1. máji 2008. Ak to príslušný orgán požaduje, prevádzkovateľ preukáže prostredníctvom hodnotenia rizika, ktoré zohľadňuje špecifické podmienky miesta, že tieto koncentračné limity sa nemusia ďalej znižovať.“

### Záver

Je potrebné zdôrazniť, že súčasným technológiám vo svete dominujú technológie s využitím kyanidu sodného na lúhovanie ťažkovej zložky z rudy. Ich rozmach siaha do osemdesiatych až deväťdesiatych rokov minulého storočia, kedy sa podarilo vyvinúť jednoduchú a relatívne lacnú technológiu účinnú na širokej škále genetických typov drahokovových rúd. Kyanizáciu bolo získaných asi 92 % zlata vyprodukovaného v ostatných dvadsiatich rokoch. Technológia lúhovania kyanidom sa dnes používa v 95 % zariadení na získavanie zlata na celom svete. Zvyšok produkcie zlata predstavuje vedľajší produkt pri ťažbe a úprave medi, niektoré banské prevádzky ešte stále aplikujú amalgamáciu, prípadne gravitačné metódy. Z európskych v súčasnosti ťažených ložísk sa proces CIL používa v švédskych ložiskách Boliden, Björkdal a Svartliden, španielskych ložiskách Río Narcea, Villalba a El Valle, v tureckom ložisku Ovacik a v gréckom ložisku Perama Thracian. Medzi technologicky a ekologicky najrozvinutejšie krajiny v EÚ patrí Fínsko, ktoré je centrom rudného baníctva v Európe s rastúcim objemom vyťažených rúd. Investovanie do prieskumu zlatých ložísk tu prežíva svoju expanziu. Na všetkých ložiskách (medzi najdôležitejšie patria Jokisivu, Juomasuo, Pampalo, Suurikuusikko, Pahtavaara a Orivesi) sa používa technológia kyanidového lúhovania zlata a neutralizácia v rámci úpravárenskej jednotky. Zásady bezpečnosti práce s kyanidom pri jeho výrobe, transporte, skladovaní a použití sú rozpracované a zakotvené v Medzinárodnom kódexe nakladania s kyanidom (*The International Cyanide Management Code*), programom dokumente iniciatívy združujúcej ťažiarov, výrobcov a prepravcov kyanidu.

RNDr. Jozef Franzen

Mgr. Ivan Mesarčík

MŽP SR, sekcia geológie a prírodných zdrojov

Foto: A. Bezák, zo zbierok SNM Bratislava



Krystalický agregát zlata na drúze kryštálov kremeňa (Kremnica)