

KYANIDY V TĚŽBĚ A ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

KYANIDY - úvod

Kyanidy = obecný název pro sloučeniny, ve kterých se C kombinuje s N ve formě CN⁻

- kyanizace je v současnosti dominantní proces extrakce zlata (stříbra), která může být použita na malé koncentrace prvku v rudě: (1) tvoří rozpustné komplexy s Au a Ag, (2) velmi efektivní a levná metoda



vzniká velké množství úpravárenského odpadu (haldy, odkaliště, voda) se zvýšeným obsahem kyanidu

- kyanidy jsou také často součástí flotačních procesů jako látka, podporující separaci pyritu od pyrhotinu, pentlanditu a chalkopyritu

KYANIDY – výskyt

PŘÍRODNÍ VÝSKYT:

- v nepatrném množství v potravě (maniok, kukuřice, bambus, sladké brambory, cukrová třtina, hrášek, fazole,)
- součást vitamínu B-12, kde je bezpečně vázán
- množství v rostlinách (cca 2650 druhů) dosahuje X00 ppm
- kyanidy využívají bakterie, řasy, houby, hmyz a členovci (ochrana před predátory)

KYANIDY – použití

PRODUKCE ČLOVĚKEM:

- čištění ropy, spalování uhlí a ostatních fosilních paliv, výroba železa a oceli, spalování plastů, cigaretový kouř

Kontaminace vody: splašková voda, rozpouštění solí ze solení silnic

Průmyslové využití: výroba plastů, tvrdnutí oceli
Úprava rud: využití jen cca 13% z celosvětové produkce kyanidů

KYANIDY - chemie

Celkový kyanid:

1. Volné sloučeniny kyanidu
2. Jednoduché sloučeniny kyanidu
3. Slabě komplexované sloučeniny kyanidu
4. Středně komplexované sloučeniny kyanidu
5. Silně komplexované sloučeniny kyanidu

KYANIDY - chemie

Volné sloučeniny kyanidu :

1. aniont kyanidu: CN⁻
2. hydrogenkyanid: HCN (poměrně volatilní)

např. $\text{CN}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

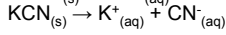
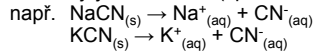
speciálně závisí na pH a salinitě (vyšší salinita vede ke vzniku HCN)

ideální pH hydrometalurgické extrakce je 10,3

KYANIDY - chemie

Jednoduché sloučeniny kyanidu :

Obsahují jeden kationt (vpevném stavu, ve vodě rozpustné)



KYANIDY - chemie

Komplexované sloučeniny kyanidu :

kovy a metaloidy velmi ochotně tvoří s kyanidem rozpuštěné komplexy



- slabé komplexy s Zn, Cd, Cu, Ni a Ag
- silné komplexy s Au, Fe a Co

- stabilita komplexu závisí na pH, teplotě, salinitě, koncentraci komplexu a oxidantu, intenzitě světla a UV)

KYANIDY – extrakce zlata

Hydrometalurgie ve dvou krocích:

1. Extrakce pomocí roztoku NaCN (100-500 ppm) s hašeným/ páleným vápnem (pH 10,3)
 - chemické loužení na haldě „heap leaching“
 - chemické loužení v nádrži „vat/tank leaching“
2. Odstranění Au z roztoku cementací na Zn (metoda Merrill-Crow) nebo adsorbci na uhlík (metoda CIP – carbon in pulp)

KYANIDY – extrakce zlata „heap leaching“



Kyanizace upravené Au rudy ve střední Číně

KYANIDY – extrakce zlata „heap leaching“



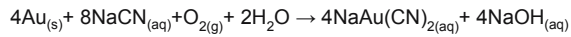
Kyanizace haldového materiálu a sběrné bazény, zlatodůl Wirrallee, Austrálie

KYANIDY – extrakce zlata „heap leaching“



Kyanizace haldového materiálu ve velkém měřítku, zlatodůl Yanacocha, Peru

KYANIDY – extrakce zlata



- kyanidový aniont rozpouští také ostatní kovy a metaloidy (např. As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn)
- jejich rozpustnost závisí na vazbě a formě jejich výskytu v rudě:
 1. Oxidovaná ruda: většina sekundárních minerálů je v alk. prostředí málo rozpustná → extrakce Au je velmi efektivní v alkalickém prostředí!
 2. Sulfidická ruda: oxidace bude snižovat pH extrakčního roztoku; budou vznikat komplexy kyanidů s kovy a rozpustné thiokyanáty (SCN⁻)

KYANIDY – hydrometalurgické odpady

- ÚPRAVÁRENSKÁ VODA: obsahuje HCN, CN⁻, komplexy kyanidů s kovy, kyanáty (CNO⁻), thiokyanáty, koloidy, etc.
- HEAP LEACH RESIDUES: materiál po kyanizaci má vysoké pH (> 8) a nízký obsah rostlinám dostupných nutrientů; vysoké koncentrace Na narušují strukturu půd (sodicitá půd) → potřeba snížit koncentrace kyanidu a snížit pH (aplikace elementární S a půd. materiálu)
- ODKALIŠTĚ

KYANIDY – monitoring a analýza

- kapalně i pevně vzorky: materiál po kyanizaci, materiál odkaliště, úpravárenská voda, etc.
- volné kyanidy jsou nejvíce toxické; s rostoucí stabilitou rozpuštěného komplexu kovů klesá jeho toxicita
- obsah volného kyanidu stoupá s klesajícím pH prostředí vlivem nestability rozpuštěných komplexů kyanidu
- provádí se analýza celkového kyanidu, volného kyanidum komplexů kyanidu, pH koncentrace kovů a metaloidů a různých forem dusíku (celkový N, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₃)

KYANIDY – vliv na životní prostředí

- kontroverzní téma: tradiční představa jedu vs. přírodní otravy z kyanogenních rostlin (několik tisíc otrav maniokem jedlým) vs. standardně bezpečné užívání v metalurgii
- v některých zemích se nesmí kyanid používat v důlním průmyslu (Montana, ČR, ...)
- kyanidy nejsou toxické pro rostliny (pravděpodobně vlivem pevné sorbce aniontu kyanidu na jílovou frakci) vs. některé rostliny tolerují vysoké koncentrace kyanidu (kyanogenní) vs. vysoká toxicita vůči rybám, zvířatům, člověku
- koncentrační limity kyanidu pro odkaliště jsou 50 mg/L

KYANIDY – přirozená destrukce kyanidu

- **VOLATILIZACE** je prominentní způsob destrukce kyanidu, během které se kyanid ve formě plynného kyanovodíku uvolňuje z půdy, odkaliště, haldy do atmosféry nebo bude degradovat na NH₃ a CO₂. Proces se iniciuje přidáním kyselé vody.
- **SRÁŽENÍ** rozpuštěných komplexů kovů přidáním komplexovaného kovu (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, Cd, Sn, Ag). Vznikne pevná fáze, která se bude usazovat na dně bazénu.
- **ADSORBCE** zejména volného a komplexovaného kyanidu na jílové minerály.

KYANIDY – přirozená destrukce kyanidu

- **BIOOXIDACE** působením některých bakterií (např. *Pseudomonas*) za účelem získání nutrientu. Vzniká mravenčan (HCOO⁻), dusičnan, amoniak, bikarbonát, síran.
$$\text{CN}^{-}_{(aq)} + 0,5\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^{-}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)}$$
- **OXIDACE NA KYANÁT** volného kyanidu může proběhnout za přítomnosti silného oxidačního činidla (ozón, peroxid vodíku, chlornan, plynný chlor).
$$2\text{CN}^{-}_{(aq)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CNO}^{-}_{(aq)}$$

katalýza UV světlem a chemikáliemi (CdS, ZnO, ...)
kyanát je metastabilní: rozkládá se na amoniak a bikarbonát nebo dusičnan a oxid uhličitý

KYANIDY – přirozená destrukce kyanidu

- FOTOLYTICKÁ DEGRADACE za přítomnosti UV záření rozkládá i stabilní komplexy (např. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) na volný kyanid
- nejvýznamnější procesy degradace kyanidu v důlních odpadech jsou volatilizace a biologická oxidace
- zvětšuje se povrch nádrží s úpravářenskou vodou, aby se zvýšil kontakt s atmosférickým CO_2 a klesalo pH → zvýšení volatilizace (pro tento účel se obvykle promíchává)
- pevné důlní odpady se prolévají, aby došlo k poklesu pH
- přidávají se nutrienty a bakterie k iniciaci biooxidace

KYANIDY – umělá destrukce kyanidu

- CHEMICKÁ OXIDACE využívá silných oxidantů (ozón, peroxid vodíku, chlornan sodný či vápenatý, plynný chlor, kys. sírovou s peroxidem, ...) ke vzniku kyanátu, bikarbonátu, oxidu uhličitého, dusíku, dusičnanu a amoniaku a síranu
- FYZIKÁLNÍ SRÁŽENÍ přidáním železa, které způsobuje srážení nerozpustných kyanidů kovů
- BIOLOGICKÁ OXIDACE