

Využitie mechanochemie v extrakčnej metalurgii a pri príprave nanokryštalických materiálov

Erika Godočiková¹, Mária Luxová¹, Andrea Aláčová¹, Peter Baláž¹ a Eva Boldžárová¹

The utilization of mechanochemistry in the extractive metallurgy and at the nanocrystalline materials preparation

The possibility of the application of mechanochemistry in the extractive metallurgy and the nanocrystalline materials preparation is studied. The aim of the experiments is the chloride leaching of a complex sulphidic CuPbZn concentrate (Hodruša-Hámre), the modification of properties of CaCO₃ (Yauli, Peru) for zinc sorption from model solutions and the mechanochemical reduction of copper sulphide by elemental iron.

The chloride leaching of mechanically activated complex sulphidic CuPbZn concentrate is a selective process. While the recoveries of copper, lead and zinc are 65-85 %, the recoveries of silver and gold are less than 7 % and 2 %, respectively.

The positive influence of CaCO₃ mechanical activation for zinc sorption from ZnSO₄ solution was observed. While only 58 % of zinc sorption was determined after 30 minutes for a non-activated sample, 98 % of zinc sorption was determined after 3 minutes sorption for the sample mechanically activated for 15 minutes.

By the mechanochemical reduction of copper sulphide with iron, nanocrystalline copper and iron sulphide are formed. This reaction is an example of the new "solid state technology", where chemical processes in the gaseous and liquid states are excluded.

The results can serve as a contribution to the optimization of copper, lead and zinc extraction from complex sulphidic concentrates, the increase of non-ferrous metals sorption efficiency on mineral sorbents as well as to the nanocrystalline copper preparation.

The application of mechanical activation has grown in the laboratory research. The Institute of Geotechnics of SAS has also achieved significant theoretical results in study of mechanical activation of sulphides and their reactivity in the different solid-phase reactions with the effect on industrial applications. The Institute has developed the technology of mechanochemical leaching (process MELT) which was successfully tested in a pilot plant unit.

Key words: mechanical activation, mechanochemical reduction, sorption, chloride leaching, sulphide concentrate, calcite, nanocrystalline copper.

Úvod

Mechanochemia je veda o urýchlení a iniciovaní reakcií v plynoch, kvapalinách a tuhých látkach účinkom mechanickej energie (Heinicke, 1984). V poslednom období našla široké uplatnenie v extrakčnej metalurgii (Baláž, 2000) a pri príprave nanokryštalických materiálov (Suryanarayana, 2001). Cieľom tejto práce je ilustrovať pokroky v tejto oblasti dosiahnuté na pracovisku Ústavu geotechniky SAV v Košiciach.

Chloridačné lúhovanie komplexného CuPbZn koncentrátu

Komplexný CuPbZn sulfidický koncentrát zo slovenskej lokality Hodruša-Hámre sa vyznačuje relatívne vysokým obsahom ušľachtilých kovov (Au a Ag) a je dôležitým zdrojom neželezných kovov (Cu, Pb a Zn). Lúhovaniu ušľachtilých kovov bol venovaný pomerne veľký počet prác (Ficeriová, 1996; Ficeriová, 1997; Ficeriová, 1999; Baláž, 2000), ale málo literatúry sa venuje štúdiu vplyvu sprievodných neželezných kovov (Cu, Pb a Zn) na výťažnosť Au a Ag prítomných v koncentráte.

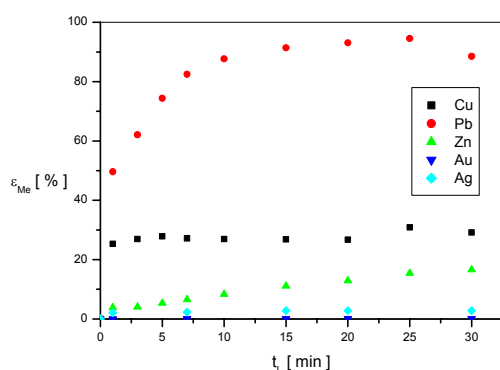
Z práce (Ficeriová, 2000) je známe, že správanie sa sprievodných kovov (Cu, Pb a Zn) v nekyanidových roztokoch pri lúhovaní Au a Ag ovplyvňuje ich extrakciu. V procese lúhovania pravdepodobne nastáva tvorba komplexov týchto kovov s lúhovacími činidlami, čo komplikuje následné procesy spracovania výluhu. Z tohoto dôvodu bola sledovaná extrakcia Au a Ag z komplexného CuPbZn koncentrátu v prostredí FeCl₃+HCl. Výťažnosti medi, olova, zinku, zlata a striebra do výluhu zo vstupnej (neaktivovanej) vzorky komplexného CuPbZn koncentrátu za zvolených podmienok lúhovania (koncentrácia lúhovacieho činidla: 1M FeCl₃ + 0,2 M HCl; teplota: 50 °C; počet otáčok miešadla: 460 min⁻¹, čas lúhovania: 30 minút; pomer tuhej a kvapalnej fázy: 1:80) sú znázornené na obrázku 1.

Za zvolených podmienok lúhovania sa z neaktivovanej vzorky koncentrátu v priebehu 30 minút vylúhovalo 30 % Cu, 95 % Pb, 18 % Zn, 3 % Ag a 0,2 % Au.

Na dosiahnutie technologicky akceptovateľných výťažností neželezných kovov bola nevyhnutná predúprava študovaného koncentrátu, a preto bola aplikovaná mechanická aktivácia intenzívnym mletím v atritore.

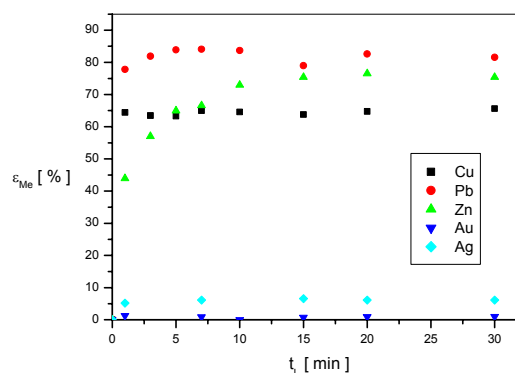
Hodnoty výťažností sprievodných (Cu, Pb a Zn) a ušľachtilých (Au a Ag) kovov pre túto vzorku CuPbZn koncentrátu za zvolených podmienok lúhovania sú znázornené na obrázku 2.

¹ RNDr. Erika Godočiková, RNDr. Mária Luxová, Ing. Andrea Aláčová, Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., a RNDr. Eva Boldžárová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)



Obr. 1. Závislosť výťažnosti sprievodných (Cu, Pb a Zn) a ušľachtilých (Au a Ag) kovov od času lúhovania pre vstupnú (neaktivovanú) vzorku CuPbZn koncentráту.

Fig. 1. Recovery of accompanying (Cu, Pb and Zn) and rare (Au and Ag) metals vs. time of leaching for non-activated sample of CuPbZn concentrate.



Obr. 2. Závislosť výťažnosti sprievodných (Cu, Pb a Zn) a ušľachtilých (Au a Ag) kovov od času lúhovania pre optimálne mechanicky aktivovanú vzorku CuPbZn koncentráту.

Fig. 2. Recovery of accompanying (Cu, Pb and Zn) and rare (Au and Ag) metals vs. time of leaching for optimally mechanically activated sample of CuPbZn concentrate.

Pri zhodnotení vplyvu mechanickej aktivácie na lúhovanie neželezných kovov (Cu, Pb a Zn) z komplexného CuPbZn koncentráту v priebehu 30 minút, pri teplote 50°C a atmosferickom tlaku je možné konštatovať, že mechanická aktivácia pozitívne ovplyvňuje lúhovanie medi a hlavne lúhovanie zinku, ale menej priaznivo ovplyvňuje lúhovanie olova.

Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že chloridačné lúhovanie optimálne mechanicky aktivovanej vzorky je možné z hľadiska porovnania výťažnosti sprievodných neželezných kovov a ušľachtilých kovov považovať za selektívne. Zatiaľ čo za daných experimentálnych podmienok sa pre Cu, Pb a Zn výťažnosti pohybujú v rozsahu 65-85 %, výťažnosť Ag nepresahuje 7 % a výťažnosť Au je nižšia ako 2 %.

Z vyššie prezentovaných záverov vyplýva, že by bolo v budúcnosti vhodné venovať tomuto poznatku náležitú pozornosť a preskúmať alternatívnu možnosť dosiahnutia technologicky akceptovateľných výťažností všetkých neželezných kovov podľa nižšie navrhnutého postupu:

1. Odlúhovať olovo z neaktivovanej vzorky komplexného CuPbZn sulfidického koncentráту v prostredí FeCl₃+HCl vhodnej koncentrácie s cieľom získať tuhý zvyšok s obsahom medi a zinku.
2. Aplikovať mechanickú aktiváciu na tento tuhý zvyšok s následným lúhovaním v prostredí FeCl₃+HCl.
3. Po selektívnom vylúhovaní medi a zinku oddeliť tuhý zvyšok obsahujúci ušľachtilé kovy Au a Ag.
4. Odlúhovať tieto ušľachtilé kovy aplikáciou nekyanidových činidiel.

Modifikácia vlastností CaCO₃ pre sorpciu zinku z roztokov

Špecifické vlastnosti jemných častíc s veľkým povrchom a ich významný výskyt ako priemyselných odpadov naznačujú možnosť využiť tieto produkty ako sorbenty pre odstraňovanie toxických kovov z roztokov (Zoubolis, 1993; James, 1977; Derco, 2000).

Sorpčné vlastnosti pozitívne ovplyvňuje aj mechanická aktivácia (Baláž, 2000). Jej účinkom dochádza k zvýšeniu reakčnej schopnosti, zväčšeniu špecifického povrchu a porušeniu štruktúry minerálov, čím sa rozširuje potenciálna možnosť ich využitia aj ako sorbentov pre sorpciu toxických kovov.

Študovali sa fyzikálno-chemické vlastnosti mechanicky aktivovaného CaCO₃ (ložisko Yauli, Peru) a jeho schopnosť sorbovať zinok z modelového roztoku ZnSO₄. Mechanická aktivácia sa realizovala v planetárnom mlyne PULVERISETTE 6 (Fritsch, Nemecko). Mlecím prostredím bol vzduch, doba mletia: 3, 7 a 15 minút, otáčky mlyna: 550 min⁻¹, navážka vzorky do mlyna: 5 g. Špecifický povrch CaCO₃ neaktivovaného a mechanicky aktivovaného pri uvedených časoch mletia sa stanovil metódou nízko-temperatúrovej adsorbpcie na prístroji Gemini 2360. Stupeň porušenia štruktúry (amorfizácia) CaCO₃ sa hodnotil metódou RTG difraktometrie.

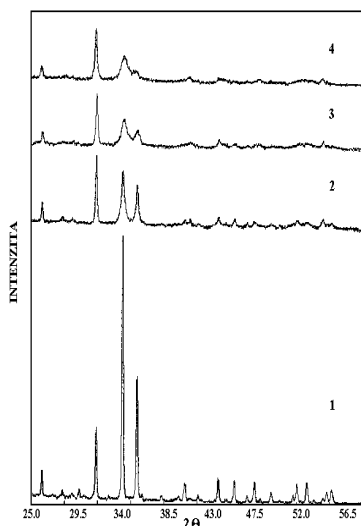
Hodnoty špecifického povrchu S_A a amorfizácie A jednotlivých vzoriek mechanicky aktivovaného CaCO₃ sú uvedené v tabuľke 1.

Ako z prezentovaných hodnôt vyplýva, v priebehu mechanickej aktivácie dochádza k nárastu porušenia štruktúry CaCO₃, pričom z príslušných difraktogramov na obrázku 3 je zrejmé, že pritom nedochádza k chemickým zmenám minerálu, ale len k jeho amorfizácii. Hodnoty špecifického povrchu však rastú len do času troch minút. Pri vyšších časoch dochádza k ich poklesu, pravdepodobne v dôsledku agregáčnych efektov.

Tab. 1. Čas mechanickej aktivácie t_M , špecifický povrch S_A a amorfizácia A mechanicky aktivovaného CaCO_3 .

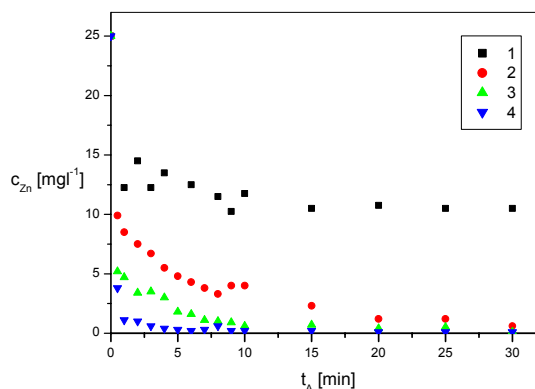
Tab. 1. Time of mechanical activation t_M , specific surface area S_A and amorphization A of mechanically activated CaCO_3 .

t_M [min]	S_A [m^2g^{-1}]	A [%]
0	1,8	0
3	6,7	68
7	4,4	78
15	3,1	84



Obr. 3. RTG fázová analýza CaCO_3 . Mechanická aktivácia: 1 - 0 min, 2 - 3 min, 3 - 7 min, 4 - 15 min.

Fig. 3. XRD analysis of CaCO_3 . Mechanical activation: 1 - 0 min, 2 - 3 min, 3 - 7 min, 4 - 15 min.



Obr. 4. Závislosť koncentrácie zinku c_{Zn} od doby adsorpcie t_A . Mechanická aktivácia: 1 - 0 min, 2 - 3 min, 3 - 7 min, 4 - 15 min.

Fig. 4. Concentration dependence of zinc c_{Zn} vs. time of adsorption t_A . Mechanical activation: 1 - 0 min, 2 - 3 min, 3 - 7 min, 4 - 15 min.

Na obrázku 4 sú znázornené izotermy pre sorpciu zinku z roztoku ZnSO_4 ($\text{pH} = 2,0$) na vzorkách CaCO_3 . Z priebehu závislosti zvyškového obsahu Zn v roztoku od doby lúhovania vyplýva, že mechanická aktivácia minerálu pozitívne vplyva na rýchlosť a účinnosť sorpcie. Zatiaľ čo neaktivovaná vzorka sorbovala 58 % Zn z roztoku po 30 minútach pôsobenia, u vzorky mechanicky aktivovanej 15 minút bolo možné dosiahnuť 98 %-nú retenciu zinku už pri troch minútach pôsobenia.

Z hľadiska vplyvu povrchovo-objemových zmien mechanicky aktivovaného CaCO_3 na sorpciu zinku z roztoku ZnSO_4 vyplýva, že pri hodnotách $S_A > 6,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $A > 68 \%$ je efekt sorpcie ovplyvňovaný predovšetkým štruktúrnymi zmenami v objeme minerálu.

Mechanochemická redukcia sulfidu medi železom

Intenzívne mletie v planetárnom mlyne je známym spôsobom zjemňovania častíc tuhých látok a navyše má schopnosť vytvoriť také podmienky, za ktorých môžu prebiehať mechanochemické reakcie. Syntéza zliatín mechanochemickou redukciovou z oxidov kovov (Schaffer, 1989; Schaffer, 1990; Schaffer, 1992) je jedna z možností využitia intenzívneho mletia na uskutočnenie tuhofázových reakcií. Okrem oxidov sú pre mechanochemické redukcie vhodné aj iné typy zlúčenín, ako sú halogenidy (McCormick, 1995) alebo sulfidy (Matteazzi, 1992).

Cieľom práce bolo experimentálne overiť možnosti prípravy nanokryštalickej medi mechanochemickou redukciovou sulfidu medi použitím elementárneho železa ako redukovačla a sledovať vplyv základných parametrov (čas a rýchlosť) mletia na priebeh reakcie. Vzorky boli mleté v planetárnom mlyne PULVERISETTE 6 (FRITSCHE, Nemecko) v komore z karbidu volfrámu, o objeme 250 ml, s mlecími guľôčkami z karbidu volfrámu o priemere 10 mm, v inertnej atmosfére (argón). Reakčná zmes celkovej hmotnosti 3 g pozostávala z práškov $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ (veľkosť častíc $< 200 \mu\text{m}$) a Fe (veľkosť častíc $< 100 \mu\text{m}$), v stechiometrickom zložení vypočítanom podľa rovnice



V pokusoch sa varioval čas mletia (1-60 min) a otáčky mlyna (300-550 min⁻¹). RTG difraktogramy boli zaznamenané na prístroji DRON 2.0 (Rusko). Stupeň premeny reakcie (1) bol vypočítaný z intenzít difrakčných líní $\text{Cu}_{d=2,088}$ [100] a $\text{Fe}_{d=2,031}$ [100]. Zmeny merného povrchu S_A boli sledované metódou BET, použitím analyzátoru GEMINI 2360 (MICROMERITICS, USA). Magnetická susceptibilita bola stanovená meraním na prístroji KLY-1 (Ústav aplikovanej geofyziky, Brno), merná magnetická susceptibilita χ bola vypočítaná s použitím mernej hmotnosti Fe ($7,86 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$). REM snímky vybraných vzoriek a prvková EDX analýza boli získané na rastrovom elektrónovom mikroskope TESLA BS 340 a mikroanalytickej jednotke LINK ISIS 300.

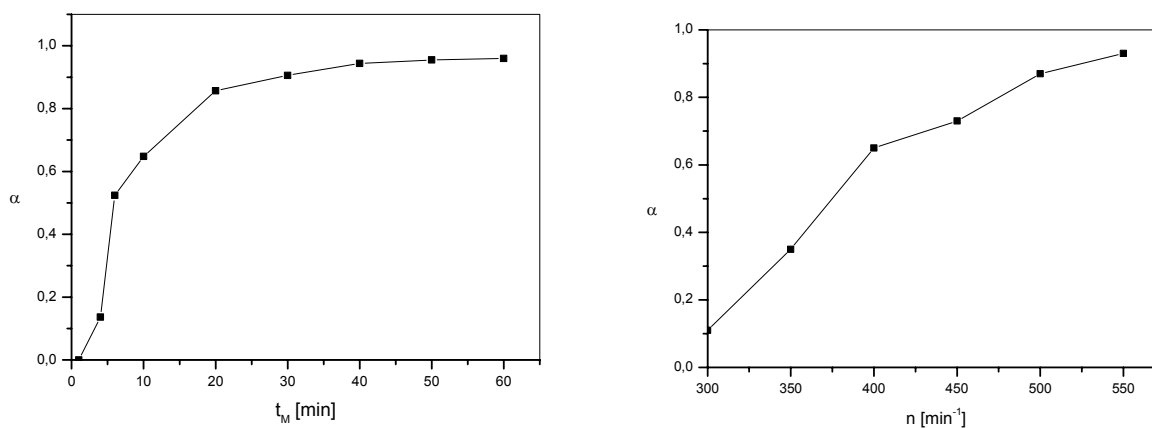
Výsledky mechanochemickej reakcie medzi sulfidom medi a železom sú zhrnuté v tabuľkách 2 a 3. Z nameraných výsledkov vyplýva, že v podmienkach intenzívneho mletia možno úspešne uskutočniť mechanochemickú redukciu sulfidu medi elementárnym železom. Pomer $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Fe}}$ so zvyšujúcim sa časom mletia výrazne rastie, čo ukazuje na rast koncentrácie kovovej medi v reakčnej zmesi. Stupeň premeny α dosahuje už po 6 minútach mletia viac ako 50% a reakcia je ukončená po 50 minútach mletia (obr. 5). Na rozvoj reakcie poukazuje aj pokles hodnoty mernej magnetickej susceptibilitity, čo možno prisúdiť vzniku paramagnetického FeS na úkor feromagnetického železa.

Tab. 2. Závislosť postupu reakcie od času mletia t_M . Sledované parametre: I_{Cu} , I_{Fe} - intenzita RTG-difrakčných čiar Cu a Fe; α - stupeň premeny definovaný ako $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Cu}+I_{\text{Fe}}}$; S_A - merný povrch; χ - merná magnetická susceptibilita.

Tab. 2. Progress of mechanochemical reaction in dependence on the milling time t_M . Reviewed parameters: I_{Cu} , I_{Fe} - intensities of the diffraction lines of Cu and Fe; α - conversion degree defined as $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Cu}+I_{\text{Fe}}}$; S_A - specific surface area; χ - specific magnetic susceptibility.

t_M [min]	I_{Cu} [a.u.]	I_{Fe} [a.u.]	$I_{\text{Cu}}/I_{\text{Fe}}$	α	S_A [m ² g ⁻¹]	$\chi \cdot 10^{-5}$ [m ³ kg ⁻¹]
1	0	603	0	0	0,1130	2,588
4	64	407	0,157	0,136	0,1723	2,431
6	433	394	1,099	0,524	0,3437	1,956
10	570	309	1,845	0,648	0,3543	1,523
20	509	85	5,988	0,857	0,3676	0,549
30	499	52	9,596	0,906	0,4138	0,185
40	546	32	17,062	0,944	0,5279	0,110
50	513	24	21,375	0,955	0,5640	0,089
60	525	22	23,864	0,960	0,5918	0,088

Zvyšovanie otáčok mlyna má pozitívny vplyv na priebeh mechanochemickej reakcie (tab. 3). Pri otáčkach 550 min⁻¹ bol dosiahnutý v priebehu 10 minút takmer taký istý stupeň premeny ako za 60 minút pri otáčkach 400 min⁻¹ (obr. 5). Tento fakt možno potvrdiť aj RTG-difrakčnými záznamami uvedenými na obrázku 6 porovnaním prítomnosti a intenzity čiar medi a železa. Difraktogram vzorky mletej 60 minút pri 400 min⁻¹ je takmer identický s difraktogramom vzorky mletej 10 minút pri 550 min⁻¹, až na nepatrný výskyt nezreagovaného železa.



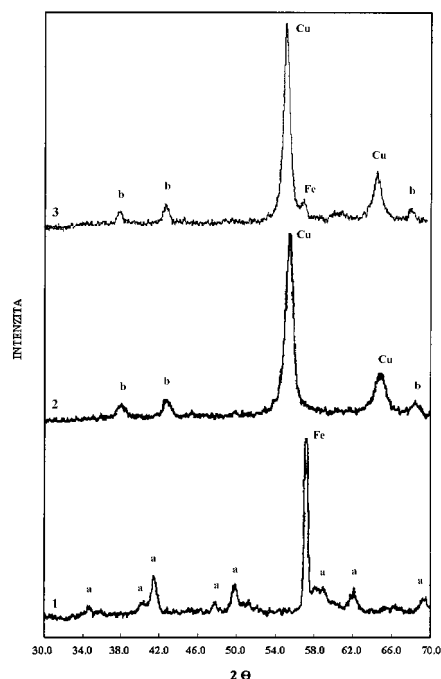
Obr. 5. Závislosť stupňa premeny α od variovaných parametrov mletia: a) času mletia t_M , b) otáčok mlyna n .
Fig. 5. Conversion degree α as a function of: a) milling time t_M , b) rotation speed of the mill n .

Mikroskopická analýza produktov reakcie (obr. 7a) svedčí o tvorbe agregovaných útvarov o veľkosti až 50 μm . Priemerná veľkosť nanočastíc vzniknutej medi vypočítaná z RTG údajov pomocou Schererovej rovnice bola 10-25 nm (Klug, 1954). Prvková EDX analýza ukázala, že na povrchu zrn boli vždy prítomné železo, meď a síra, čo možno považovať za kvalitatívny dôkaz prítomnosti kompozitu v produktoch reakcie (obr. 7b). V konfrontácii s RTG kvalitatívnou fázovou analýzou možno konštatovať, že ide o kompozit zloženia Cu-FeS.

Tab. 3. Vplyv otáčok mlyna n na rozvoj reakcie (1). Sledované parametre ako v tabuľke 2.

Tab. 3. The effect of the rotation speed of the mill n on the progress of the mechanochemical reaction (1). Reviewed parameters: see in Tab.2

n [min^{-1}]	I_{Cu} [a.u.]	I_{Fe} [a.u.]	$I_{\text{Cu}}/I_{\text{Fe}}$	α	S_A [m^2g^{-1}]	$\chi \cdot 10^{-5}$ [m^3kg^{-1}]
300	91	352	0,258	0,11	0,1993	2,263
350	302	485	0,623	0,35	0,2177	1,887
400	655	394	1,662	0,65	0,3543	1,523
450	509	259	1,965	0,73	0,2281	0,825
500	595	177	3,362	0,87	0,1926	0,444
550	677	140	4,836	0,93	0,1882	0,209

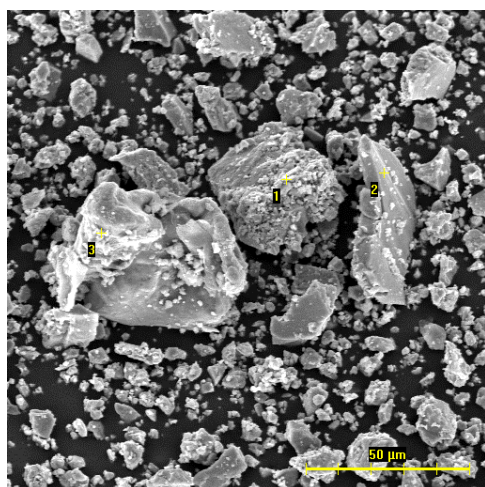


Obr. 6. RTG-difrakčný obraz produktov mechanochemickej redukcie sulfidu medi (a – sulfid medi - djurleit, b – sulfid železa – troilit):

1. zmes $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ mletej 1 min pri 400 otáčkach za minútu;
2. zmes $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ mletej 60 min pri 400 otáčkach za minútu;
3. zmes $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ mletej 10 min pri 550 otáčkach za minútu.

Fig. 6. XRD pattern of products of the copper sulphide reduction (a – copper sulphide – djurleite, b – iron sulphide – troilite):

1. reaction mixture $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ milled for 1 min at 400 rpm;
2. reaction mixture $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ milled for 60 min at 400 rpm;
3. reaction mixture $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ milled for 10 min at 550 rpm.



Obr. 7. REM snímka (a) a EDX spektrum (b) zmesi $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ mletej 60 min pri 400 otáčkach za minútu.

Fig. 7. SEM micrograph (a) and EDX spectrum (b) of the reaction mixture $\text{Cu}_{1,86}\text{S} + \text{Fe}$ milled for 60 min at 400 rpm.

Záver

V práci bolo poukázané na možnosti využitia mechenochémie v extrakčnej metalurgii a pri príprave nanokryštalických materiálov. Výsledky experimentov je možné zhrnúť nasledovne:

1. Chloridačné lúhovanie optimálne mechanicky aktivovaného CuPbZn sulfidického koncentrátu prebieha selektívne: zatiaľ čo sa výtťažnosti medi, olova a zinku pohybujú v rozsahu 65-85 %, výtťažnosť striebra nepresahuje 7 % a výtťažnosť zlata je nižšia ako 2 %.
2. Mechanická aktivácia CaCO₃ pozitívne vplýva na sorpciu zinku z roztoku ZnSO₄: zatiaľ čo neaktivovaná vzorka sorbovala po 30 minútach pôsobenia len 58 % zinku z roztoku, v prípade vzorky mechanicky aktivovanej 15 minút bolo možné dosiahnuť až 98 %-nú sorpciu zinku už po 3 minútach.
3. Mechanochemická redukcia sulfidu medi železom vedie za vhodných experimentálnych podmienok k vzniku nanokryštalickej medi a sulfidu železa. Reakcia je príkladom princípu "zelenej" technológie, kde proces prebieha len medzi tuhými komponentami pri vylúčení plynných a kvapalných reakčných médií.

Pod'akovanie:Práca vznikla s finančným príspevkom agentúry VEGA (grant 2/2103/22). Autori príspevku zároveň vyslovujú pod'akovanie RNDr. Michalovi Lovásovi, PhD., za charakterizáciu magnetických vlastností vzoriek a doc. RNDr. Jaroslavovi Briančinovi, PhD., za REM a EDX merania vzoriek.

Literatúra

- BALÁŽ, P. 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Amsterdam, Elsevier, 2000, 278p.
- BALÁŽ, P., FICERIOVÁ, J., BOLDIŽÁROVÁ, E., HÁBER, M., JELEŇ, S. & KAMMEL, R. 2000. Thiosulphate leaching of gold from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate. *Developments in Mineral Processing*, 13. In: *Massacci, P. (ed.) Proc. of the XXI. Int. Mineral Processing Congress, Rome*, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. A6:74-81.
- DERCO, J., FISCHEROVÁ, R., KOZAČ, J. & ZUBEREC, J. 2000. Raw-materials for environmental uses. In: *Zb. prednášok 1. medz. konferencie Mineralurgia a environmentálne technológie*, Herľany, 2000, s. 53-59.
- FICERIOVÁ, J. 2000. Možnosti mechanickej aktivácie pri intenzifikácii nekyanidového lúhovania zlatonosných koncentrátov. *Doktorandská dizertačná práca*. Ústav geotechniky SAV, Košice, 2000, 178s.
- FICERIOVÁ, J. & BALÁŽ, P. 1996. Leaching of gold and silver from Slovak sulphidic concentrates. In: *Fečko, P. et al. (eds.) Proc. of the 3rd Int. Symposium Conference Environment and Mineral Processing, Part II*, VŠB-TU Ostrava, 1996, p. 549-558.
- FICERIOVÁ, J., BALÁŽ, P. & BOLDIŽÁROVÁ, E. 1997. Možnosti extrakcie zlata a striebra zo sulfidických minerálov roztokmi tiomočoviny. *Uhlí-Rudy-Geologický průzkum*, 1997, vol. 4, s. 39-44.
- FICERIOVÁ, J., BALÁŽ, P. & GEŠPEROVÁ, D. 1999. Nekeyanidové spôsoby lúhovania zlata a striebra z koncentrátu z Hodruše predupraveného ultrajemným mletím. *Mineralia Slovaca*, 1999, vol. 31, s. 363-368.
- GODOČÍKOVÁ, E. 2001. Chloridačné lúhovanie mechanicky aktivovaného komplexného CuPbZn sulfidického koncentrátu. *Doktorandská dizertačná práca*. Ústav geotechniky SAV, Košice, 2001, 167s.
- HEINICKE, G. 1984. *Tribochemistry*. Berlin, Akademie-Verlag, 1984, 495p.
- JAMES, R.O. & MacNAUGHTON, M.G. 1977. The adsorption of heavy metals on inorganic minerals. *Geochem. Cosmochimica Acta*, 1977, p. 1549-1555.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. 1954. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York, J. Wiley & Sons, Inc., 1954, 716p.
- MATTEAZZI, P. & Le CAËR, G. 1992. Mechanically activated room temperature reduction of sulphides. *Mater. Sci. Engn.*, 1992, vol. 156, p. 229-237.
- McCORMICK, P.G. 1995. Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining (Overview). *Materials Transactions, JIM*, 1995, vol. 36, p. 161-169.
- SCHAFFER, G.B. & McCORMICK, P.G. 1989. Combustion synthesis by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica*, 1989, vol. 23, p. 835-838.
- SCHAFFER, G.B. & McCORMICK, P.G. 1990. Displacement Reactions during Mechanical Alloying. *Metall. Trans.*, 1990, vol. 21A, p. 2789-2794.
- SCHAFFER, G.B. & McCORMICK, P.G. 1992. On the kinetics of mechanical alloying. *Metall. Trans.*, 1992, vol. 23A, p. 1285-1290.
- SURYANARAYANA, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, p. 1-184.
- ZOUBOLIS, A.I., KYDROS, K.A. & MATIS, K.A. 1993. Arsenic (III) and arsenic (V) removal from solutions by pyrite fines. *Sep. Sci. Technol.*, 1993, vol. 28, p. 2449.