

Władysława MULAŁ*, Maria CHOJNACKA*, PETER BALAŽ **,
Dorota WAWRZAK***

WPLYW AKTYWACJI MECHANICZNEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PIRYTU MINERALNEGO I WĘGLOWEGO

Do scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych pirytu mineralnego i węglowego po aktywacji mechanicznej wykorzystano wyniki analizy chemicznej, rentgenograficznej, skaningowej analizy mikroskopowej, mikroanalizy rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni oraz pomiarów powierzchni właściwej metodą BET. Stwierdzono, że aktywacja mechaniczna powoduje zmianę wielkości powierzchni właściwej oraz dystorsję sieci krystalicznej pirytu węglowego i mineralnego w różnym stopniu. Po 5 min. aktywacji powierzchnia właściwa pirytu węglowego wzrasta dziesięciokrotnie natomiast mineralnego tylko pięciokrotnie. Próby testujące ługowania żelaza z obu pirytów w 2M roztworze kwasu solnego wykazały większą reaktywność pirytu węglowego niż mineralnego. Słowa kluczowe-hydrometalurgia, aktywacja mechaniczna, piryt, ługowanie

WPROWADZENIE

Aktywacja mechaniczna polega na intensywnym mieleniu ziaren minerału do wymiarów kilku μm . W ostatniej dekadzie obserwuje się intensywny rozwój badań nad wpływem aktywacji mechanicznej na wydajność ługowania minerałów siarczkowych (Tkacova 1989; Balaž 1997).

Opublikowane wyniki dotyczą ługowania chalkopirytu (Tkacova i Balaž 1988; Maurice i Hawk 1998), sfalerytu (Balaž i Elbert 1991), siarczkowych koncentratów Cu-Pb-Zn (Tkacova i in. 1993), galeny (Balaž 1996) oraz tetrahedrytu (Balaž i in. 1995; Ficeriova i Balaž 1998). W wyżej cytowanych pracach wykazano, że wzrost wydajności ługowania minerału po aktywacji spowodowany jest zwiększeniem powierzchni reaktywnej minerału na skutek wzrostu powierzchni właściwej ziaren oraz na skutek modyfikacji składu i mikrostruktury ziaren. Różnice w zachowaniu się pirytów mineralnych i węglowych w procesie flotacji oraz badaniach elektrochemicznych zostały wykazane w pracach wielu autorów (Ogunsola i Osseo-Asare 1987; Caley i in. 1989; Brinceo i Chander 1988; Lekki i in. 1985).

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

**Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Science, Watsonowa 45, 043-53, Košice.

***Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200, Częstochowa.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu aktywacji mechanicznej na właściwości fizykochemiczne pirytu mineralnego i węglowego. Badano wielkość powierzchni i jej mikrostrukturę, zawartość siarki siarczanowej i pirytowej oraz ługowalność pirytów w rozcieńczonym kwasie solnym.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań stosowano piryt mineralny pochodzący z Hiszpanii oraz węglowy z KWK Jaworzno. Wyselekcjonowane okazy minerałów o wielkości kilku cm^3 po uprzednim rozdrobnieniu i zmieleniu rozdzielono na klasy ziarnowe.

Aktywację mechaniczną pirytów o wymiarach ziaren poniżej $56 \mu\text{m}$ wykonano w młynie planetarnym URF-AGO-2 (Rosja) w atmosferze powietrza w Koszycach. Czas mielenia pirytów wynosił 5 i 10 min. Dla obu pirytów przed i po aktywacji mechanicznej wykonano półilościową analizę spektralną, ilościową analizę chemiczną na zawartość siarki siarczanowej i pirytowej, analizę rentgenograficzną, termiczną, skaningową, mikroskopię elektronową oraz spektroskopową w podczerwieni (IR). Reakcję ługowania prowadzono w aparaturze opisanej we wcześniejszej pracy (Mulak i Wawrzak 1995). Jako czynnik ługujący stosowano rozcieńczony kwas solny. Stężenie żelaza w roztworze w czasie ługowania określono metodą absorpcji atomowej. Ponadto w roztworze końcowym po każdym ługowaniu żelazo oznaczano chromianometrycznie.

WYNIKI I DYSKUSJA

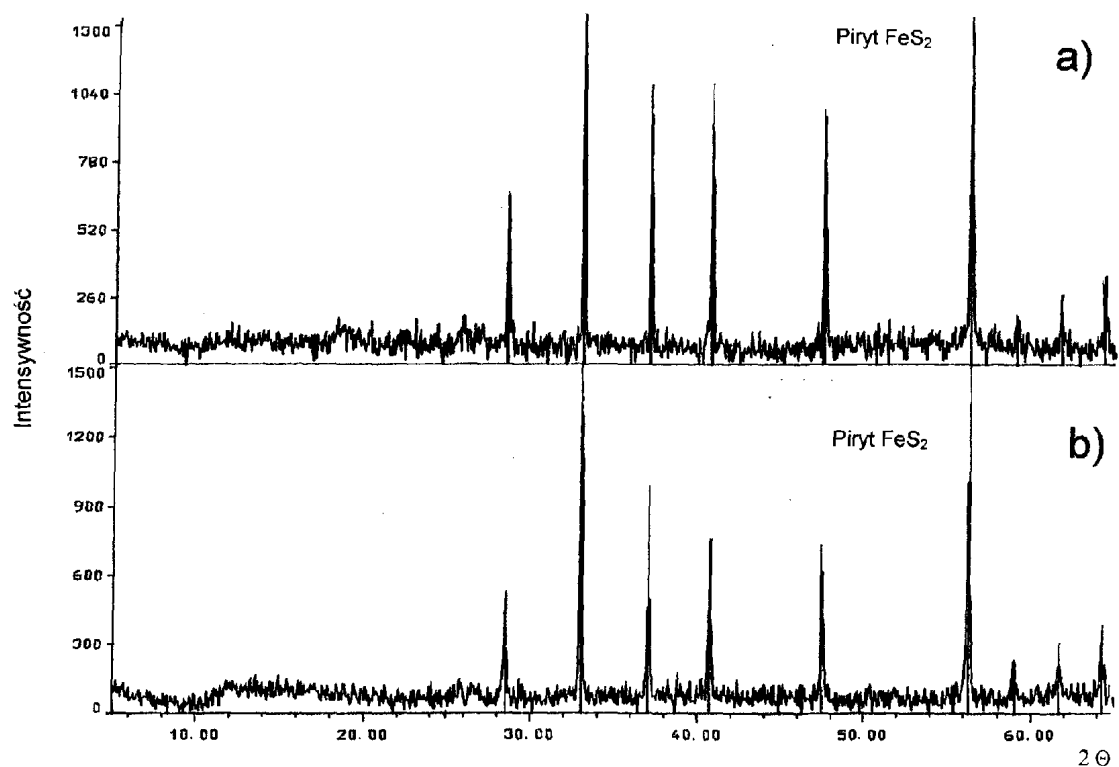
Charakterystyka pirytów przed aktywacją mechaniczną

W celu oznaczenia składu jakościowego pirytów wykonano półilościową analizę spektroskopową. Wyniki analiz przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Wyniki półilościowej analizy spektralnej pirytu mineralnego i węglowego
Results of semiquantitative spectral analysis of mineral and coal pyrite

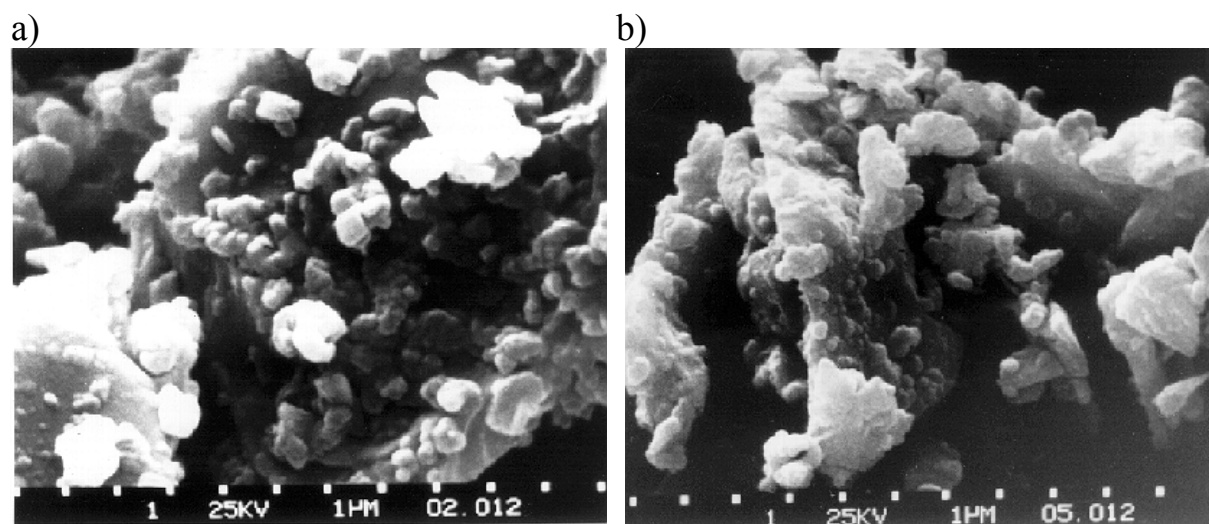
| Rodzaj pirytu | Zawartość, % | | | | | | | |
|---------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| | Si | Al. | Mg | Pb | Cu | Ca | Ti | Zn |
| Mineralny | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-4} | 10^{-3} - 10^{-2} |
| Węglowy | 10^{-1} | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-3} | — | 10^{-3} | — |

Wyniki analizy termicznej pirytu mineralnego i węglowego wykazały bardzo zbliżony przebieg krzywych TG-DTG-DTA dla obu rodzajów pirytów. Również rejestrowane całkowite ubytki masy są zbliżone; dla pirytu mineralnego ubytek masy wynosi 35,08 %, natomiast dla węglowego 38,43 % (przy ogrzewaniu do 860°C). Nieco większy ubytek masy, obserwowany dla pirytu węglowego wynika prawdopodobnie z domieszki węgla zawartego w próbce, który ulega utlenieniu do CO_2 .



Rys. 1. Dyfraktogramy pirytów: a) mineralnego, b) węglowego
 Fig. 1. X-ray diffraction of pyrites: a) mineral, b) coal

Rys.1 przedstawia dyfraktogramy pirytu mineralnego i węglowego. Stwierdzono, że wszystkie piki pochodzące od FeS₂ w obu dyfraktogramach pokrywają się. Jednakże piki pirytu mineralnego są wyższe od odpowiednich pików pirytu węglowego co wskazywałoby na jego częściową amorficzność.



Rys. 2. Skaningowe obrazy mikroskopowe pirytów: a) mineralnego, b) węglowego (x 10000)
 Fig. 2. SEM photographs of pyrites: a) mineral, b) coal (x 10000)

Potwierdzają to obrazy mikroskopowe powierzchni ziaren obu pirytów (Rys. 2). Porównując te obrazy widać bardziej krystaliczną strukturę pirytu mineralnego (wyraźne wielościany o ostrych krawędziach i gładkich ścianach).

Ziarna pirytu węglowego są bardziej amorficzne, zaokrąglone o rozwiniętej linii brzegowej i wykazują mikroporowatość. Wyniki ilościowej analizy chemicznej na zawartość siarki (siarczanowej i pirytovej) (Polskie Normy 1988) oraz żelaza w postaci niepirytowej i pirytovej przedstawia Tabela 2. Jak widać z tabeli zawartość siarki pirytovej i siarczanowej w obu pirytach jest zbliżona.

Tabela 2. Zawartość siarki i żelaza w pirytych mineralnym i węglowym
Contents of sulphur and iron in mineral and coal pyrites

| Rodzaj pirytu | Zawartość siarki, % | | Zawartość żelaza, % | |
|---------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| | Siarczanowa | Pirytovej | Niepirytowe | Pirytovej |
| Mineralny | 0,54 | 48,81 | 0,67 | 46,60 |
| Węglowy | 0,66 | 47,01 | 0,87 | 43,49 |

Charakterystyka pirytów po aktywacji mechanicznej

W Tabeli 3 przedstawiono wpływ czasu aktywacji na zmianę powierzchni właściwej pirytów.

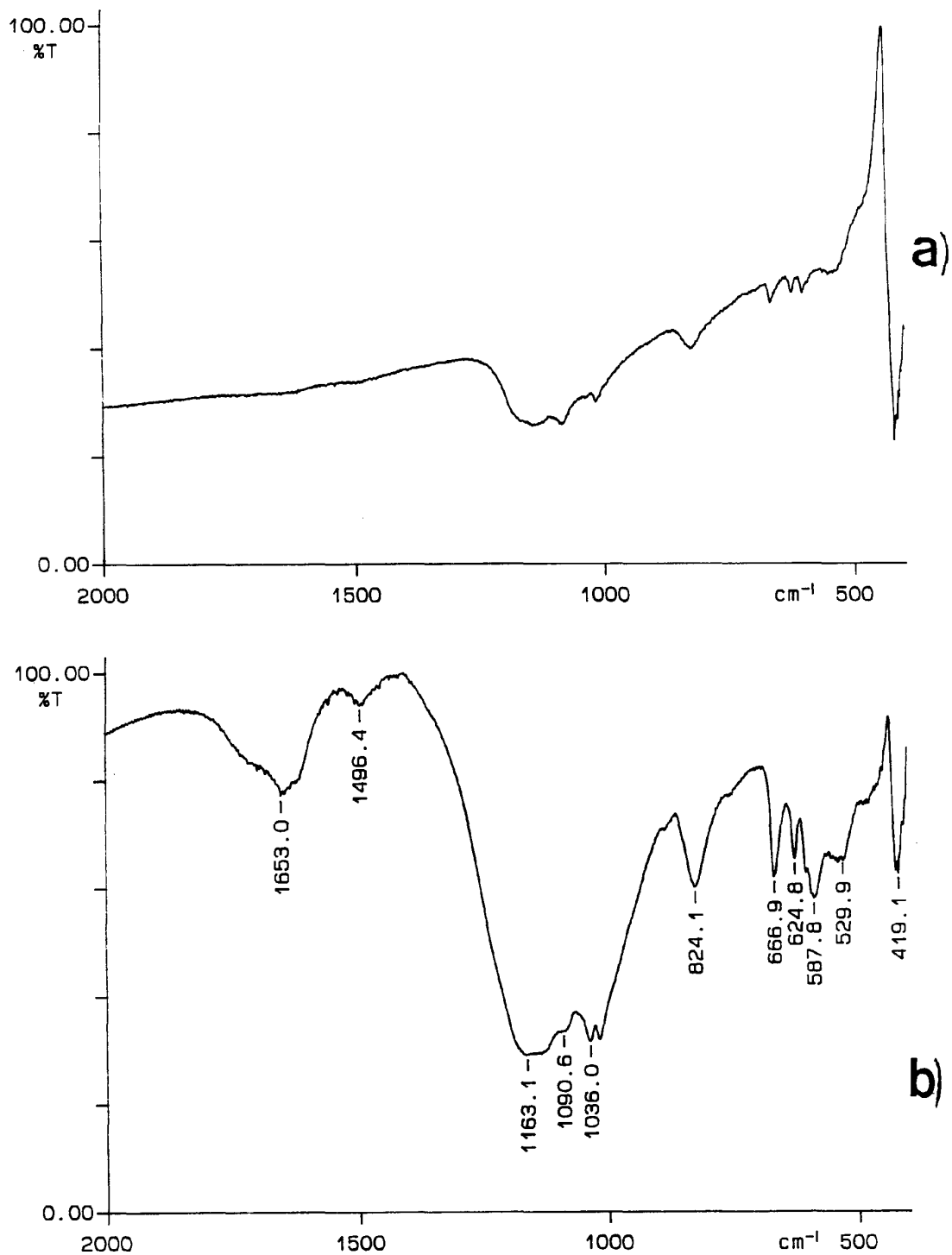
Tabela 3. Wpływ czasu aktywacji mechanicznej na wielkość powierzchni właściwej pirytów
Influence of time of mechanical activation on specific area of pyrites

| Rodzaj pirytu | Mineralny | | | Węglowy | | |
|--|-----------|------|------|---------|------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 0 | 5 | 10 |
| Czas mielenia min | | | | | | |
| Powierzchnia właściwa, m ² ·g ⁻¹ | 0,66 | 3,21 | 5,02 | 0,68 | 6,55 | 6,12 |

Piryty mineralny zachowuje się inaczej w czasie mielenia niż piryty węglowy. Po 5 min mielenia pirytu mineralnego jego powierzchnia właściwa zwiększyła się około pięciokrotnie, natomiast pirytu węglowego około dziesięciokrotnie. Zwiększenie czasu aktywacji mechanicznej do 10 minut spowodowało wzrost powierzchni właściwej pirytu mineralnego, natomiast zmniejszenie powierzchni pirytu węglowego. Powodem tego zjawiska może być aglomeracja ziaren pirytu węglowego. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, z których wynika, że minerały o mniejszej twardości wykazują większą skłonność do aglomeracji ziaren (Balaż 1997).

Stwierdzono również, że w czasie mielenia w atmosferze powietrza nastąpiło częściowe utlenienie siarki z pirytu do jonów siarczanowych. Wyniki analiz na zawartość siarki siarczanowej oraz sumarycznej (siarczanowej i pirytovej) zebrano w Tabeli 4.

Jak widać w Tabeli 4 zawartość siarki siarczanowej w obu pirytach po aktywacji mechanicznej jest porównywalna. Zgodnie z wynikami analizy chemicznej oraz analizy spektroskopowej w podczerwieni obserwuje się zwiększenie zawartości siarczanów w obu pirytach po aktywacji. Rys.3 ilustruje widmo w podczerwieni pirytu węglowego przed (a) i po 10 min aktywacji (b).



Rys. 3. Widmo w podczerwieni pirytu węglowego a) przed, b) po aktywacji mechanicznej
 Fig. 3. Infra-red spectra of coal pyrite before (a) and after 10 min of mechanical activation (b)

Na skutek utlenienia się siarki do siarczanów zmienił się znacznie skład procentowy pirytu. Analiza rentgenowska wykazała występowanie jonów siarczanowych w postaci uwodnionego wodorosiarczanu żelaza (III) o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4. Wpływ czasu mechanicznej aktywacji na zawartość siarki w pirytach
Influence of time of mechanical activation on contents of sulphur in pyrites

| Rodzaj pirytu | Mineralny | | | Węglowy | | |
|-----------------------|-----------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Czas aktywacji, min | 0 | 5 | 10 | 0 | 5 | 10 |
| Siarka siarczanowa, % | 0,54 | 15,21 | 16,00 | 0,66 | 15,65 | 16,26 |
| Siarka całkowita, % | 48,81 | 26,06 | 25,61 | 47,01 | 25,8 | 24,95 |

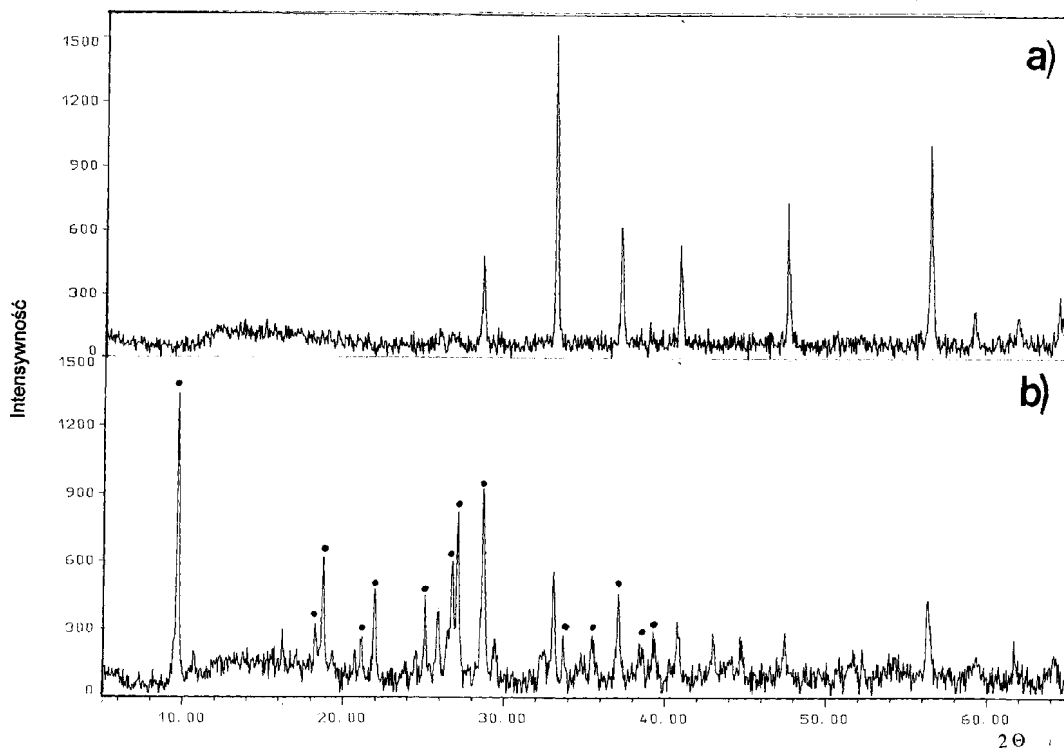
Związek ten został zidentyfikowany w pirycie po aktywacji mechanicznej po raz pierwszy, bowiem inni autorzy stwierdzili występowanie siarczanów w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ (Balaż 1997). Na Rys. 4 i 5 przedstawiono dyfraktogramy pirytu węglowego i mineralnego przed i po aktywacji mechanicznej w czasie 5 min. Na dyfraktogramach 4b i 5b wyraźnie widać nowopowstałą fazę o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, w której siarka z pirytu utleniła się do jonu SO_4^- , a żelazo do jonu Fe^{3+} . Porównując intensywność pików nowopowstałych faz na dyfraktogramach 4b i 5b można stwierdzić jej mniejszą zawartość w pirycie mineralnym. Mikroanaliza rentgenowska wykonana na ziarnach zarówno pirytu węglowego jak i mineralnego potwierdziła występowanie dwóch faz. Jedna odpowiadająca składowi $(\text{HFe})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a druga nieutlenionemu pirytowi. Przykładowo na Rys. 6 pokazano skaningowy mikroskopowy obraz ziaren pirytu węglowego po 10 min aktywacji oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej w zaznaczonych miejscach (Rys.7).

W Tabeli 5 zebrano wyniki testującego ługowania żelaza z obu pirytów w 2 M roztworze HCl w temperaturze 50°C , dla czasów aktywacji mechanicznej wynoszących 5 i 10 minut (czas ługowania 30 minut).

Tabela 5. Wpływ czasu mechanicznej aktywacji na wylugowanie żelaza z pirytu mineralnego i węglowego
Influence of time of mechanical activation on the leaching of iron from mineral and coal pyrites

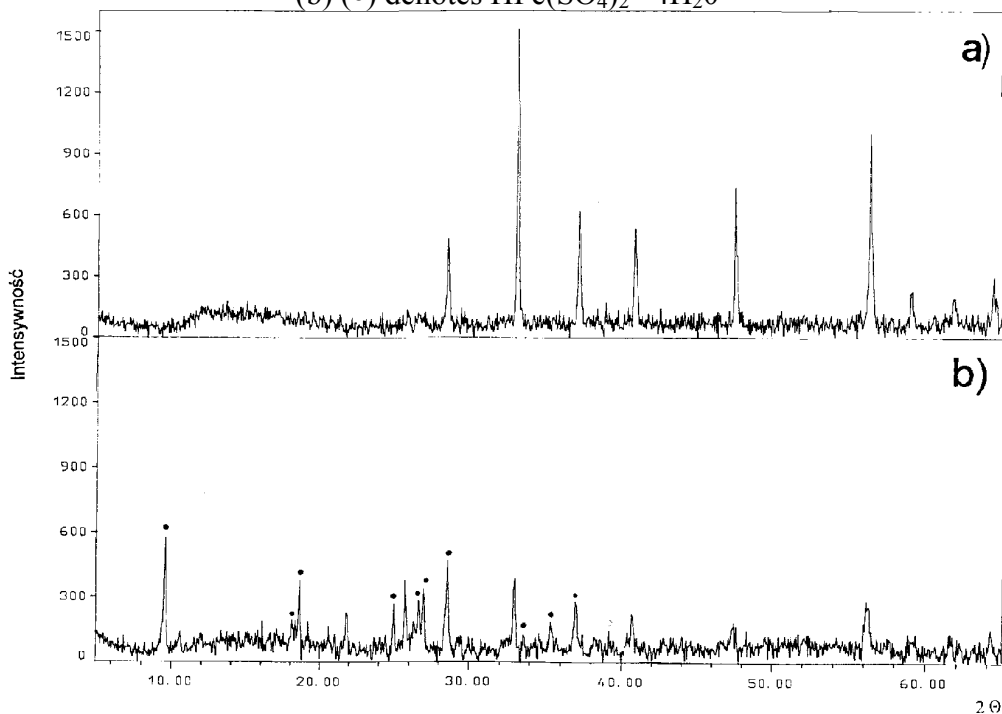
| Rodzaj pirytu | Mineralny | | Węglowy | |
|-----------------------|-----------|------|---------|------|
| Czas mielenia, min | 5 | 10 | 5 | 10 |
| Wylugowanie żelaza, % | 38,1 | 50,0 | 44,2 | 60,3 |

Wyniki ługowania żelaza przedstawione w Tabeli 5 wskazują na większą reaktywność pirytu węglowego od reaktywności pirytu mineralnego zarówno po aktywacji mechanicznej w czasie 5 jak i 10 minut. Szczegółowa interpretacja kinetyki ługowania pirytu mineralnego i węglowego po aktywacji mechanicznej wymaga dalszych badań.



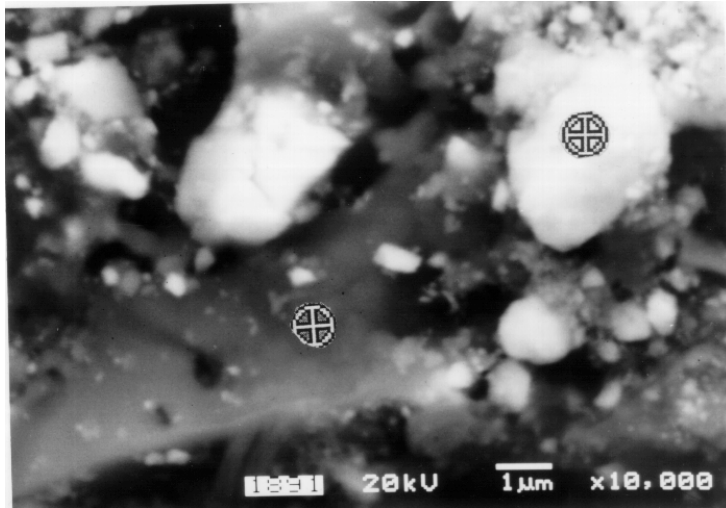
Rys. 4. Dyfraktogramy pirytu węglowego przed (a) i po aktywacji mechanicznej (b) (●) oznacza $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. X-ray diffraction of coal pyrite before (a) and after mechanical activation (b) (●) denotes $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



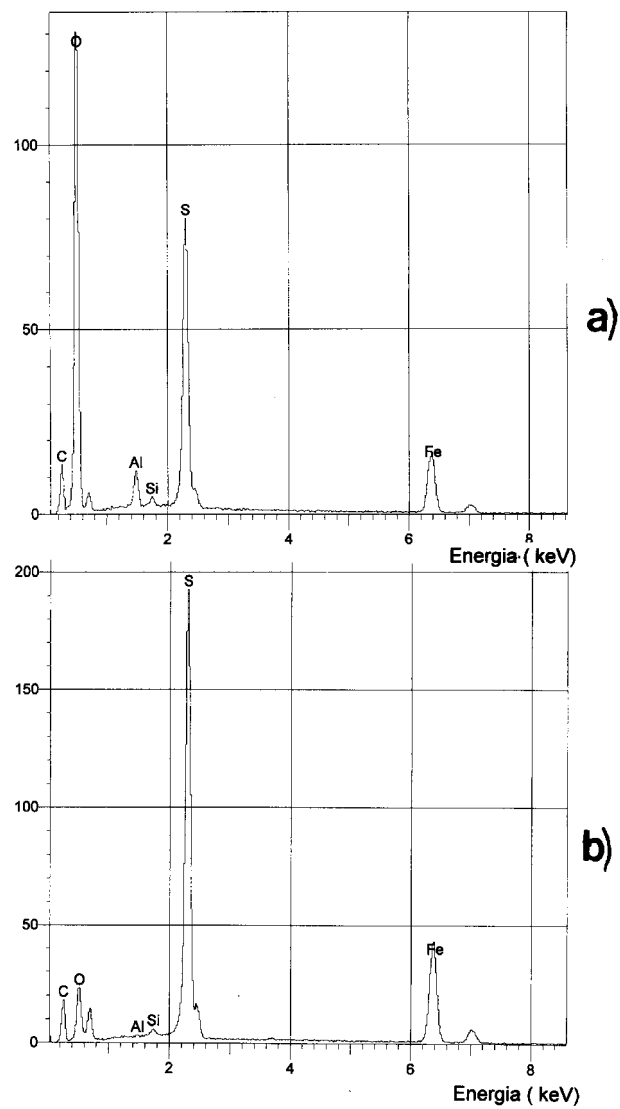
Rys.5. Dyfraktogramy pirytu mineralnego przed (a) i po aktywacji mechanicznej (b)(●) oznacza $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fig. 5. X-ray diffraction of mineral pyrite before (a) and after mechanical activation (b) (●) denotes $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Rys. 6. Skaningowy obraz mikroskopowy pirytu węglowego po aktywacji mechanicznej w czasie 10 min (x 3000)

Fig. 6. SEM photograph of coal pyrite after 10 min of activation (x 3000)



Rys.7. Mikroanaliza rentgenowska ziaren pokazanych na Rys. 6 dla: a) fazy szarej, b) fazy białej

Fig. 7. X-ray microanalysis of grains shown in Fig. 6. gray phase, b) white phase

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Aktywacja mechaniczna powoduje zmianę wielkości powierzchni właściwej oraz dystorsję sieci krystalicznej pirytu węglowego i mineralnego w różnym stopniu. Po 5 min aktywacji powierzchnia właściwa pirytu węglowego wzrasta dziesięciokrotnie natomiast mineralnego tylko pięciokrotnie.

Analiza chemiczna, rentgenowska oraz spektroskopowa w podczerwieni wykazały, że w czasie aktywacji szybciej następuje zmiana składu i mikrostruktury powierzchni pirytu węglowego niż mineralnego. Udokumentowano powstawanie nowej fazy krystalicznej na skutek utleniania się obu pirytów podczas aktywacji mechanicznej – uwodnionego wodorosiarczku żelaza (III) o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Próby testujące ługowanie żelaza z obu pirytów w 2 M roztworze kwasu solnego potwierdzają większą reaktywność pirytu węglowego niż mineralnego. Przyczyną większej reaktywności pirytu węglowego wydaje się być korzystniejsza morfologia powierzchni jego ziaren.

LITERATURA

- BALAŽ P., 1997, *Mechanical activation in process of extractive metallurgy*, Veda, Bratislava.
- BALAŽ P., 1996, *Influence of solid state properties on ferric leaching of mechanically activated galena*, Hydrometallurgy, 40, 359-368.
- BALAŽ P., ELBERT I., 1991, *Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite*, Hydrometallurgy, 27, 141-150.
- BALAŽ P., SEKULA F., JAKABSKY S., KAMMEL R., 1995, *Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite*, Minerals. Eng., 8, 1299-1308.
- BRINCEO A., CHANDER S., 1988, *An electrochemical characterization of pyrites from coal and ore sources*, Inter. J. Miner. Process., 24, 73-80.
- CALEY W.F., WHITEWAY S.G., STEWART I., 1989, *Variation of the reactivity of FeS_2 in Eastern Canadian Coal as a function of morphology*, Coal Preparation, 7, 37-46.
- FICERIOVA J., BALAZ P., 1998, *Influence of mechanical activation on leaching of gold and silver from sulphidic minerals*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, XXXV Symposium, 53-60.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., SIMICZYJEW P., 1985, *Wpływ mikrostruktury powierzchni na flotowatość pirytów węglowych i mineralnych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 17, 51-67.
- MAURICE D., HAWK J.A., 1998, *Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite*, Hydrometallurgy, 49, 103-123.
- MULAK W., WAWRZAK D., 1995, *Ługowanie siarczku niklu (NiS) w roztworach soli żelaza (III)*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 29, 67-72.
- OGUNSOLA O.M., OSSEO-ASARE K., 1987, *The electrochemical behaviour of coalpyrite. 2. Effects of coal oxidation products*, Fuel, 66, 467-472.
- TKACOVA K., 1989, *Mechanical activation of minerals*, Elsevier, Amsterdam.
- TKACOVA K., BALAZ P., 1988, *Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulphate*, Hydrometallurgy, 21, 103-112.

TKACOVA K., BALAŽ P., MISURA B., VIGDERGAUZ V.E., CHANTURIYA V.A., 1993,
Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate,
Hydrometallurgy, 33, 291-300.

Polskie Normy: PN-81/G-04514.01 i PN-77/G-04514.

Mulak W., Chojnacka M., Balaž P., Wawrzak D., 1999, Influence of mechanical activation on physicochemical properties of mineral and coal pyrites,

The physicochemical properties of mineral and coal pyrite before and after mechanical activation have been examined. For comparative purposes both pyrites have been characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, surface area, infrared spectra, and leachability in hydrochloric acid. The results clearly demonstrate that the reactivity of coal pyrite is much higher than mineral pyrite. A comparison of the behaviour of those pyrites indicates a significant influence of surface morphology.