

špecifického povrchu a štruktúry aktivovanej zmesi. Prvý spôsob mletia viedol k dokonalej homogenizácii zložiek zmesi a k štruktúrnej metastabilite. Druhým spôsobom mletia došlo popri koncentracii štruktúrnych porúch k parciálnej mechanochemickej syntéze MA-spinelu.

X-Ray Diffraction Changes of Tetrahedrite Concentrate after Mechanochemically Leaching

RTG DIFRAKČNÉ ZMENY PO MECHANOCHEMICKOM LÚHOVANÍ TETRAEDRITOVÉHO KONCENTRÁTU

E. Boldižárová, J. Ficeriová, P. Baláž,

Ústav geotechniky SA v Watsonova 45, 043 53 Košice

Technologické spracovanie sulfidických rúd s obsahom antimónu za účelom extrakcie drahých kovov nachádzajúcich sa v minerálnej matici je pri požiadavke ich dostatočnej výťažnosti z ekonomického hľadiska problematické. Z nových postupov sa v súčasnosti začína aplikovať fyzikálna predúprava v zariadeniach intenzívneho mletia, kde spolu so zdrobňovaním dochádza aj k mechanickej aktivácii minerálnych komponentov.

Metóda mechanochemického lúhovania tetraedritových surovín zo slovenskej proveniencie bola použitá za účelom získania striebra, ktoré v štruktúre tetraedritu substituuje meď. V prvom stupni sa skúmané vzorky intenzívne mleli v attritore LME 4 (Netzsch, Nemecko) v rôznych časoch mletia a RTG práškovou difraktometriou boli sledované kvalitatívne fázové zmeny materiálu použitím difraktometra DRON 2.0 s goniometrom GUR 5 (Techsnabexport, Rusko). Potvrdilo sa že v dôsledku mechanochemického predlúhovania so sulfidom sodným intenzívne mletie spôsobovalo postupnú amorfizáciu tetraedritu za uvoľnenia antimónu do výluhu a získania sulfidického medeného koncentráту s obsahom striebra. Ďalej sa sledovala závislosť výťažnosti striebra pri chemickom lúhovaní v roztoku tiosíranu amonného na dobu mechanochemickej aktivácie tetraedritového koncentrátu. Doba aktivácie pozitívne vplývala na výťažnosť a rýchlosť lúhovania striebra.

RTG fázová analýza tetraedritového koncentrátu po 60 minútach mechanochemického lúhovania v attritore a nasledujúceho 240 minútového chemického lúhovania v reaktore sulfidom sodným ukázala, že došlo k úplnému vymiznutiu tetraedritových difrakčných línií a na záznamoch boli identifikované difrakčné línie binárneho sulfidu medi Cu_xS ($x = 1-2$). Následným chemickým lúhovaním vzoriek v prostredí tiosíranu amonného po rôznych časoch mechanochemickej aktivácie bola sledovaná výťažnosť striebra. V najviac aktivovanej vzorke (60 min. mechanochemické lúhovanie, 240 min. chemické lúhovanie v sulfide sodnom) sa vylúhovalo 93% striebra, zatiaľ čo u pôvodného neaktivovaného materiálu sa dosiahla výťažnosť len 3%. U vzoriek s čiastočne degradovaným tetraedritom boli dosiahnuté výťažnosti striebra 55% a 68%.

Mechanochemické lúhovanie malo za následok porušenie tetraedritovej štruktúry a pozitívne sa prejavilo v následných procesoch extrakcie striebra do výluhu. Proces nekyanidového lúhovania striebra bol citlivý na rozsah mechanochemickej deštrukcie tetraedritu sledovanej RTG difrakčnou analýzou. Mechanochemická aktivácia, ktorá integruje proces mechanickej a chemickej deštrukcie minerálov do jedného stupňa, sa ukázala ako veľmi efektívny postup predúpravy suroviny pred ďalším spracovaním chemickou cestou.

IMOBILIZÁČE ODPADNICH IONTŮ VE STRUKTÚRE ETTRINGITU

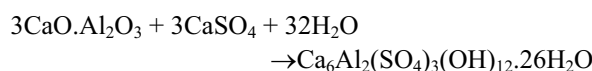
M. Karfiková a J. Havlica

Ústav chemie materiálov, Chemická fakulta, VUT Brno

1. Úvod

Cementové materiály majú široké uplatnenie pri zpracovaní radioaktívnych, toxických alebo smerných odpadů. Slouží pro zvýšení bezpečnosti jejich transportu a snížení případných následků na životní prostředí při selhání či haváriích dočasných úložišť radioaktívnych či jiných nebezpečných odpadů [1, 2]. V obou případech je smyslem zpracování imobilizace odpadních iontů s následným zablkováním jejich migrace do biosféry.

Při hydrataci a tuhnutí belitického cementu s obsahem síranů vzniká v první fázi hydratace **ettringit** ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), který jsme zvolili jako nosnou fázi pro imobilizaci iontů. Výhodou ettringitu je jeho flexibilní struktura, která umožňuje snadné zabudování toxických prvků do stabilní struktury, která je ve vodě téměř nerozpustná.

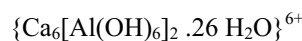


Hodnota pH kapalně fáze, příměsi, specifický povrch a případně velikost částic jednotlivých minerálů jsou hlavní faktory, které ovlivňují vznik ettringitu v belitovém cementu [3-6] obsahujícím síran hlinitý.

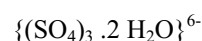
2. Struktura ettringitu

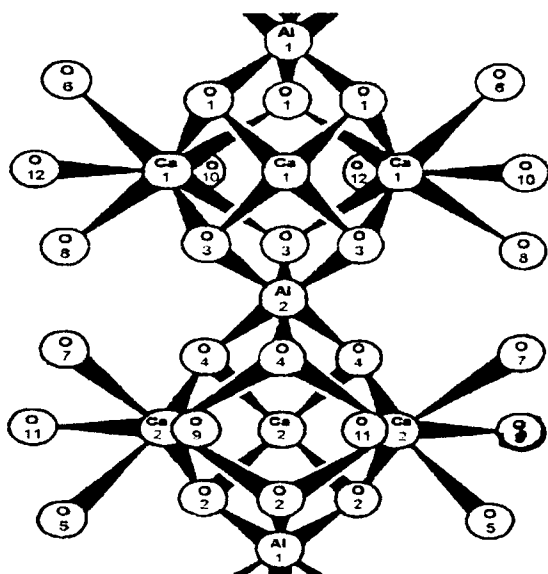
Strukturu ettringitu stanovili Moor a Taylor [7]. Ettringit tvoří hexagonální prizmatické nebo jehlicovité krystaly, které mají dvě zřetelně odlišné strukturální složky, sloupce a kanálky.

Sloupce

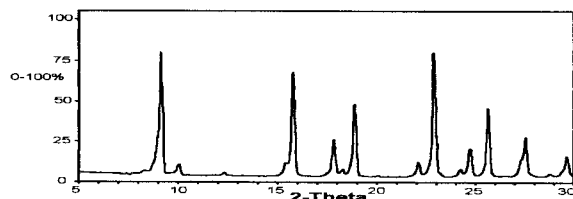


Kanálky





Obr.1 Struktura sloupce ettringitu



Obr. 2. Rtg-difraktogram ettringitu

3. Příprava ettringitu

Ettringit byl připraven čtyřmi způsoby, hodnota pH byla udržována v rozmezí 10,7 až 12,5, neboť pouze v tomto rozsahu je ettringit stabilní (tab.1).

Tabulka 1. Způsoby přípravy ettringitu

	Reaktanty	pH
i	3 CaCO ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , 3 CaO	11,5
ii	6 Ca(OH) ₂ , Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O	11,0-12,0
iii	3 Ca(OH) ₂ , 3 CaSO ₄ .2H ₂ O, Al(OH) ₃	11,0
iv	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 6 CaCl ₂ , 12 NaOH	11,5

Složení a čistota připraveného ettringitu byla určována pomocí elektronového mikroskopu a rentgenové strukturní analýzy (obr. 2).

4. Imobilizace odpadních iontů

Struktura ettringitu je velmi flexibilní, je schopná akceptovat určité změny ve složení, aniž by došlo k její změně. Substitucí iontů dochází ke změně chemického složení krystalů, ionty vhodné pro tuto substituci jsou Ca²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻ a OH⁻ [3, 8]. Substituce daného vazebného místa je určována jeho velikostí. Pro kationty Ca²⁺ a Al³⁺ je velikost dána iontovým poloměrem substituovaných iontů. Pro vazebná místa SO₄²⁻ a OH⁻ jsou jednotlivé limity dané součtem iontových poloměrů pro jednotlivé komponenty polyatomických iontů.

5. Závěr

Cementové materiály (např. ettringit) jsou vhodné formy pro imobilizaci těžkých či radioaktivních odpadních iontů. Ve struktuře ettringitu je možné substitucí základních iontů zabudovat řadu toxických a radioaktivních prvků, které jsou poutány jak ve struktuře kanálků, tak sloupců. Pochopení přesného mechanismu imobilizace těchto iontů v cementových materiálech povede ke zvýšení užitečnosti a účinnosti této metody, což je podnět pro další studie v této oblasti.

Literatura

1. Paimer, J. D., Fairhall, G. A., *Cem. & Concr. Res.*, **22** (1992) 325-330.
2. Roy, R., Final Report, National Academy of Engineering Panel, pp.1-3 (1979).
3. Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., Roy, D. M., *Waste Management*, **16**, 4, (1996) 295-303..
4. Hasset, D. J., McCarthy, G. J., *Res. Soc. Symp. Proc.*, **245**, (1992) 129-149.
5. Havlica, J., Sahu, S., Tomková, V., *Cem. & Concr. Res.*, **23**, (1993) 93-699.
6. Palou, M. T., Majling, J., *J. of Therm. Anal.*, **46**, (1996) 549-556.
7. Moor, A., Taylor, H. F. W., *Acta Crystallog.*, **826**, 4, (1970) 386.
8. Kumarathanan, P., McCarthy, G. J., Hasset D. J., Pflughoeft-Hasset, D. F., *Res. Soc. Symp. Proc.*, **178**, (1990) 83-104.

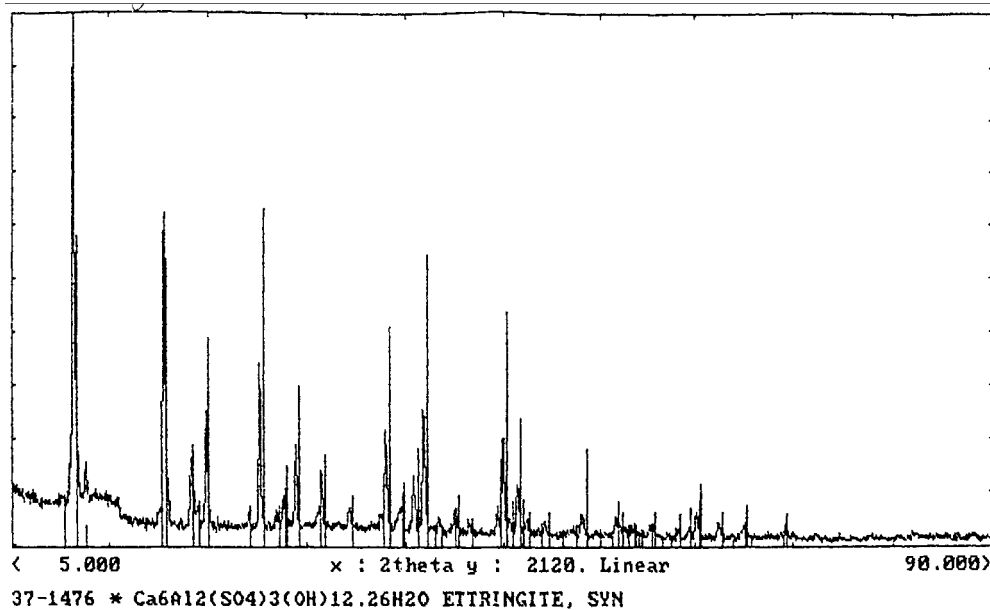
HYDRATOVANÉ SÍRANY HLINITO-VÁPENATÉ - PŘÍPRAVA, STRUKTURA A PRŮMYSLOVÉ APLIKACE

S. Kokrhel, J. Havlica

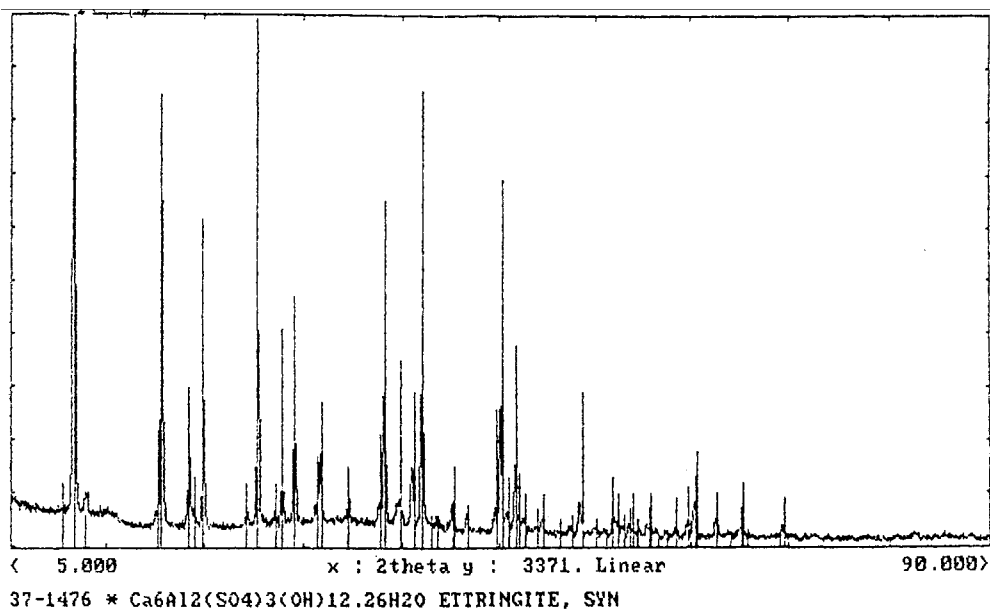
Ústav chemie materiálů, Chemická fakulta, TrUT Brno, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika

1. Úvod

Sírany hlinitovápenné patří mezi fáze hrající důležitou úlohu v reakcích cementů. Při hydrataci a následném procesu tuhnutí mají tyto materiály, kromě úloh zabezpečujících vývoj pevnosti kompozitů na bázi cementu,



Obr. 1. Práškový difrakční záznam tuhé fáze směsi: $6\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - \text{CoSO}_4$



Obr. 2. Práškový difrakční záznam tuhé fáze směsi $6\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4$

výbornou schopnost vázat na sebe ionty toxických prvků [1]. Tato vlastnost, kombinovaná s nízkou rozpustností a dostupností výchozího materiálu, staví imobilizaci toxických prvků při tuhnutí cementů mezi perspektivní metody likvidace toxických odpadů.

Z široké oblasti směsných síranů vápníku a hliníku byl pro studium reaktivity zvolen ettringit - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Pro studium fázové čistoty ettringitu a pro sledování strukturálních změn při jeho substituci byla použita prášková rtg fázová analýza. Přítomnost některých prvků byla ověřována pomocí ICP emisní spektrometrie.

2. Experimentální část

Pro laboratorní přípravu ettringitu a jeho derivátů byl navržen postup využívající reakce oktadekahydrátu síranu hlinitého s hydroxidem vápenatým v molárním poměru 1:2 [2]. Pro přípravu derivátů ettringitu byla do reakční směsi přidána vhodná sůl odpovídajícího prvku (CoSO_4 , NiSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ atd.).

Po smíchání jednotlivých komponent a úpravě pH byly vzorky protřepávány 24 hodin. Následně byl matečný roztok odsán, filtrát promyt destilovanou vodou a vysušen v exikátoru.

Získané výsledky jsou uvedeny na obrázcích.

Reakční směs $6\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Vzniklý produkt byl identifikován jako ettringit. Další fáze nebyly v získaném záznamu patrné.

Reakční směs $6\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - \text{CoSO}_4$

Reakční směs $6\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4$

3. Závěr

Pouze z difrakčních záznamů není možné rozlišit, zda produktem reakcí je samotný ettringit nebo jeho deriváty, stejně tak nelze posoudit, zda rozdíly v intenzitách pásů standardů a měřených vzorků jsou způsobeny pouze textu-



rou vzorků, nebo přítomností prvků o jiné difrakční mohutnosti.

K vyřešení tohoto problému byl využit modelovací a zpřesňovací program CERIOUS 2, s jehož pomocí budou navrženy možné způsoby substituce atomů v ettringitu. Součástí práce bude modelování difrakčních map a jejich porovnávání reálnými systémy, popřípadě využití dostupných rietveldovských programů.

1. Roy, R, Final Report. National Academy of Engineering Panel, pp.1-3 (1979)
2. Karfiková, M., Havlica J., International Conference of PHIT Students, Miskolci, Hungary, Sborník, str. 216 -217 (1997)

RECENZE

JURIJ IVANOVIČ VESNIN: "VTORIČNAJA STRUKTURA I SVOJSTVA KRISTALLOV"

Institut něorganičeskoj chimii Sibirskogo otdělenija Russkoj akademii nauk, Novosibirsk, 1997 ISBN 5-7692-0041-3 ; 105 stran

V knize jsou vyloženy základy teorie t.zv. sekundární struktury krystalů a uvádí se mnoho experimentálních skutečností, které mluví ve prospěch této teorie. Sekundární strukturou nazývá autor jistou specifickou formu nadmolekulární organizace kondensovaného agregátního stavu látek (tedy nejen krystalů, ale i skel a kapalin) v oboru koloidní disperse (10 až 100 nm). Krystal (mosaikový blok krystalu) je podle této teorie složen z jakýchsi buněk, gigantických supramolekul, to jest elementárních stavebních jednotek, kterým Vesnin říká "kvanta krystalu" nebo "minimální krystaly" (miky). Příčinu stability miku spatřuje autor v rozměrové závislosti molární volné entalpie malých (subkoloidních resp. koloidních) krystalků, která vede k bimodálnosti aktivovaného komplexu nukleačního procesu. Rozčlenění krystalu na miky představuje třírozměrnou skeletální poruchu jeho ideální krystalové struktury. A na základě existence takové strukturální poruchy lze pak objasnit některé vlastnosti krystalů a jevy, jež si jinak vysvětlit nedokážeme, anebo je lze objasnit uspokojivěji než kdybychom sekundární strukturu krystalů ignorovali.

Text je rozdělen do sedmi kapitol. V první kapitole se probírá řada experimentálně získaných poznatků o závislosti vlastností krystalů na jejich velikosti a na základě toho se pak buduje koncepce minimálních krystalů. Druhá kapitola je věnována podrobnému popisu zákonitostí, podle kterých je krystal z elementárních strukturálních jednotek zbudován. Na tento statický popis sekundární krystalové struktury navazuje potom třetí kapitola rozbořením dynamiky procesů, jež probíhají v krystalech složených z miků, zejména difuze a distribuce příměsových atomů. Ve zbývajících čtyřech kapitolách se pak probírají různé jevy a zákonitosti fyziky a chemie pevných látek, které teorii elementárních kvant krystalové struktury tak či onak potvrzují: tvorba tuhých roztoků a difuze (kap. 4), segregace a precipitace (kap. 5), reaktivita a katalýza (kap. 6) a transport elektronů (kap.7).

Vesninova kniha nabízí nevšední a v některých aspektech až provokativní pohled na strukturu tuhých látek, poukazující na slabiny jejího současného pojetí. Po vyčerpání možností teorie dislokací nabízí další, kvalitativně novou koncepci skeletálních poruch, která slibuje rozetnout gordický uzel problémů do nichž se současná teorie pevných látek stále více zaplétá (multimodální závislosti některých strukturálních a transportních charakteristik, rychlá difuze, nízkomolekulární relaxace...). Všem, kdož se o pevné látky vážně zajímají, Vesninovu knížku vřele doporučujeme.

Jaroslav Fiala

MINSOURCE

Chapman Hall Electronic Publishing Division, London, U.K. (ISSN 1357-2636). MinSource program 1998 Chapman Hall. Mineralogical Abstracts 1982-1998, edited by R.A. Howie The Mineralogical society of Great Britain and Ireland. Heys Mineral Index, edited by A.M. Clark The Natural History Museum.

Pro potřeby vyhledávání publikací z oblasti mineralogie a geologie je distribuován systém MinSource.

Systém MinSource se skládá ze dvou subsystémů. První subsystém zahrnuje *Mineralogical Abstracts* kompletně od roku 1982. Druhý subsystém zahrnuje *Heys Mineral Index* – kompletní seznam minerálů, každoročně doplňovaný o nově definované minerály, se základními parametry a případně i odkazy na další literaturu. Při vyhledávání pomocí výroků a výrokové logiky je možné současně prohledávat oba subsystémy nebo se mezitím pouze na *Mineralogical Abstracts* nebo *Heys Mineral Index*.

Systém zahrnuje také informace z dalších oblastí, které se geologie nebo mineralogie dotýkají, nebo které se využívají v geologii a mineralogii. To je např. krystalografie a rentgenová difrakce, fyzikální chemie a fyzika pevných látek a další. *Editorem Viewer* je možné snadno a rychle kódovat požadavky do systému vyhledávací výrokové logiky. Vše je postaveno na bázi dialogových oken, které mají podporu ve formě průvodního textu. Tyto texty obsahují jednak informace o používání dialogových oken, ale také konkrétní příklady. Uživatel tak má možnost systémem „průzkum bojem“ poměrně rychle proniknout do podstaty věci. Dialogová okna většinu informací po dotazu nabízejí sama.

Vyhledávané citace je možné propojovat pomocí křížových dotazů prostřednictvím aktivních slov. Aktivní slova jsou v textu zvýrazněna. Jejich označením myší je učiněn dotaz na další podrobnější informace. Dotazy na aktivní slova je možné provádět též kaskádovitě. například, pokud uživatel vyhledává informace o krystalové struktuře křemene v *Mineralogical Abstracts*, pak pomocí aktivního slova quartz vyznačeného ve vyhledaném abstraktu se může dotázat na základní informace o křemenu v *Heys Mineral Index*. Pokud vyhledaná informace obsahuje další aktivní slovo chalcodon, pak je možný další křížový dotaz. Dotazy je možné provádět tak dlouho, dokud je na co se ptát. Systém křížových odkazů je výhodný pro uživatele, který nemá příliš velké znalosti z mineralogie a nebo pokud se jedná o nepříliš známý minerál či skupinu minerálů.