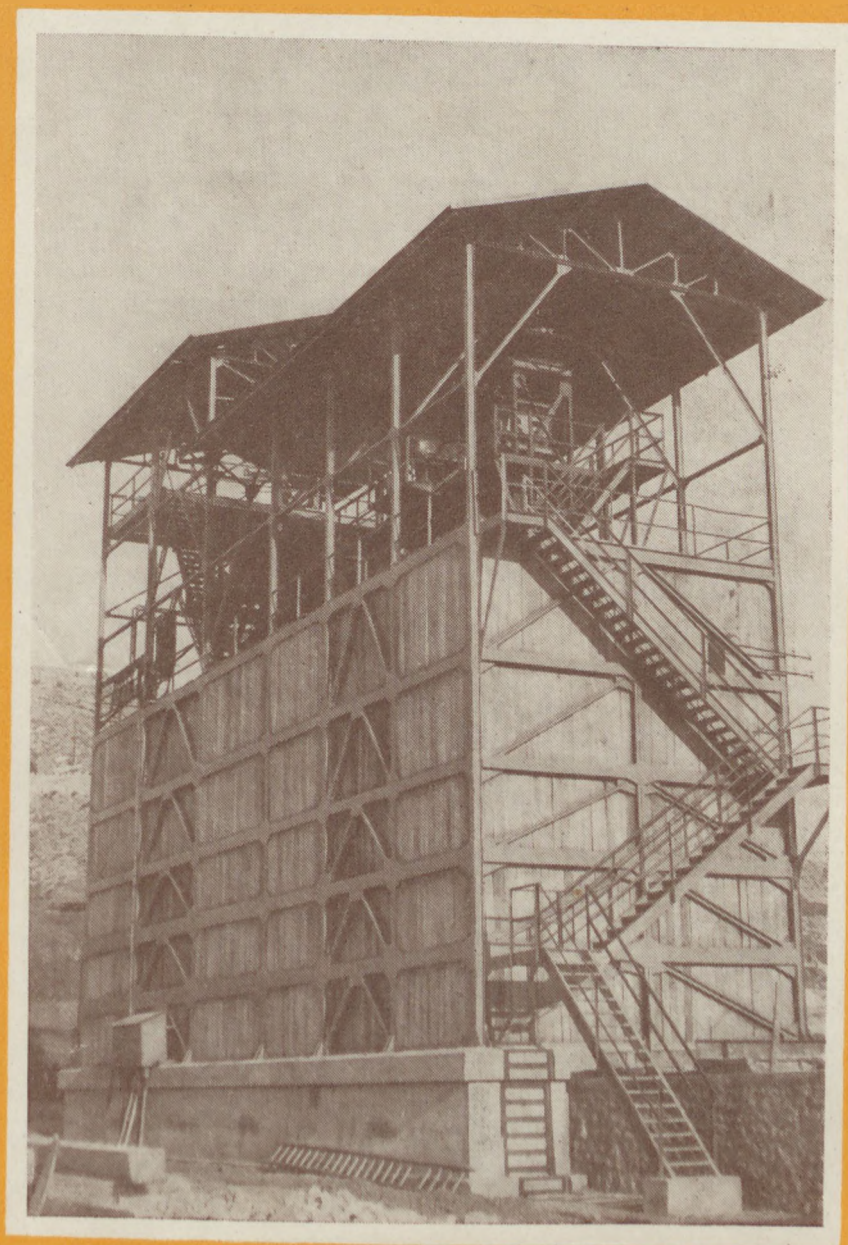


302.935

ÉPÍTŐANYAG



CEMENT, MÉSZ
TÉGLA, KERÁMIA
ÜVEG ÉS KŐIPAR

12. SZÁM

2

A SZILIKÁTIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET LAPJA

A mész- és cementipar,
az üvegipar, a finom-
kerámia-, a téglá-, cserép-
és kőbányaipar tudományos
szakirodalmi folyóirata

★

Főszerkesztő :

dr. Korach Mór

★

Szerkesztő :

Hinsenkamp Alfréd

★

Szerkesztőbizottság :

Baritz Árpád

dr. Beke Béla

dr. Déri Márta

Erdély Imre

dr. Knapp Oszkár

dr. Lehmann Edit

★

Szerkesztőség :

Budapest, V., Szabadság
tér 17

Telefon : 124-438

★

Kiadja :

Műszaki Könyvkiadó,

Budapest, V.,

Bajcsy-Zsilinszky út 22

Telefon : 113-450

★

Felelős kiadó :

Solt Sándor

TARTALOM

	Oldal
VI. Szilikátipari Konferencia	437
<i>Dr. Korach Mór</i> : A szilikáttechnológia perspektívái	439
<i>Duma György</i> : Újabb vizsgálatok a kerámiai anyagokban történő szénkiválással kapcsolatban	442
<i>Butt Ju. M.—Timasev V. V.</i> : Kalciumoxid, kalciumhidroxid és kal- ciumkarbonát kölcsönhatása savanyú oxidokkal és agyag- ásványokkal különböző hőmérsékleten	454
<i>Dr. Sövegjártó János</i> : Nagytömörségű bázikus tűzállótéglák gyártása	463
<i>Szilágyi István</i> : Cementhelyettesítő anyagok felhasználása habarcs- készítéshez	467
<i>Balázsovics Géza</i> : A légnedvesség hőtechnikai kihatása a mészégetési folyamatra	473
<i>Kelen Tibor</i> : Nedvesség hatására bekövetkező felületi elváltozások mészalkáliszilikát üvegeknél	477

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
VI. Конференция Силикатной Промышленности	437
<i>Д-р Корач М.</i> : Перспективы силикатной технологии	439
<i>Дьердь Дума</i> : Исследования по выделению углерода в керами- ческих материалах	442
<i>Бутт Ю. М.—Тимашев В. В.</i> : Взаимодействие окиси, гидроокиси и углекислого кальция с кислотными окислами и глинистыми минералами при различных температурах	454
<i>Шевегярто Я.</i> : Производство основных огнеупорных кирпичей большой плотности	463
<i>Силаду И.</i> : Использование цементзамещающих материалов при изготовлении раствора	467
<i>Балажович Г.</i> : Теплотехническое влияние влажности воздуха на процесс обжига извести	473
<i>Келен Т.</i> : Поверхностные изменения, происходящие под воздей- ствием влажности у известково-щелочных силикатных стекол	477

I N H A L T

	Seite
VI. Konferenz der Silikatindustrie	437
<i>Dr. M. Korach</i> : Perspektiven der Silikattechnologie	439
<i>Georg Duma</i> : Neuere Untersuchungen bezüglich der Kohlenaus- scheidung in keramischen Massen	442
<i>Ju. M. Butt—V. V. Timasev</i> : Gegenwirkung des Kalciumoxyd, Kalciumhydroxyd und Kalciumkarbonat mit den saueren Oxyden un Tonmineralien bei verschiedenen Temperaturen ...	454
<i>Dr. János Sövegjártó</i> : Die Erzeugung von hochdichten basischen Steinen	463
<i>Stefan Szilágyi</i> : Die Verwendung von Zementersatzstoffen bei der Mörtelbereitung	467
<i>Géza Balázsovics</i> : Wärmetechnische Wirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Kalkbrennprozess	473
<i>Tibor Kelen</i> : Oberflächenveränderungen bei Kalk-Alkalisilikatglä- sern unter Einwirkung der Feuchtigkeit	477

Ólmkép : Nagyharsány, zuzottkősiló. (Foto: Ferenczy Pál)

Megjelenik havonként

ÉPÍTŐANYAG

13. ÉVFOLYAM 12. SZÁM

A Szilikátipari Tudományos Egyesület rendezésében 1961. október 5—7.-én megtartott • VI. Szilikátipari Konferencia előadásai

Dr. Trautmann Rezső építésügyi miniszter megnyitója

Tisztelt Hallgatóság!

Valamely konferencia célját — a beavatott résztvevők színe előtt, előljáróban — külön is kiemelni, jelentőségét bizonygatni, úgy gondolom, szükségtelen; feltéve természetesen, hogy a konferenciát jól készítették elő és programját is kellő időben hirdették meg. Azt pedig, hogy egy konferencia végül is megfelelt-e céljának, előbbre vitte-e a tudományág fejlődését, adott-e hasznos eredményeket az alkalmazó szakágazat gyakorlati munkájához azonnal vagy a jövőre szólóan —, az összegezők feladata lesz majd megállapítani.

Éppen ezért e pillanatban elég talán annyit mondani, hogy a most megkezdődő VI. Szilikátipari Konferencia a Szilikátipari Tudományos Egyesület által eddig megrendezett konferenciák

sorozatában tartalmi méreteit illetően a legnagyobb, a legjobban előkészített, s ugyanakkor a legnépesebb: következésképpen a legtöbbet ígérő is. Ennyit már a rendkívül sokoldalú és igen gazdag program olvastán, túlzás nélkül ki lehet jelenteni. És előlegezhető annak feltételezése is, hogy a több mint 70 előadásban bizonyára számos újszerű értékes elméleti megállapítás és gyakorlati eredmény kerül nyilvános bemutatásra, s válik ezután közkinccsé.

Ezek után magától értetődő, hogy a szűkebb szakmai kör, pontosabban a szilikáttudomány és a szilikátipar tudósai, kutatói, mérnökei és általában dolgozói körében méltán kelt nagy érdeklődést a konferencia. Remélhető, hogy érdeklődésüket az eredmények teljes mértékében ki fogják elégteleni.





Tudni kell azonban azt is, hogy erre a konferenciára várakozással tekintenek, jóllehet kissé távolabbról, azok a szakmai ágazatok is, amelyek a szilikátipari termékeket felhasználják. Gondolok itt elsősorban, hogy csak a legfontosabbakat említsem meg, a kohászatra, a különböző megmunkáló iparágakra, továbbá az elektromos-, a híradástechnikai-, az élelmiszer-, a gyógyszerészeti- és a vegyiparra, és nem utolsó sorban a legnagyobb felhasználóra, az építőiparra. Különösen az építőipart illetően kell megjegyezni, hogy a benne, fejlődése kapcsán végbemenő mélyreható változások a legszorosabb összefüggésben és kölcsönhatásban vannak a szilikátipar fejlődésével, úgy, hogy egymást szinte szüntelenül hol megnyisí, hol minőségi lépések megtételére serkentik. Érthető, hogy ugyanakkor az építőipar nagy figyelemmel kíséri azt a mérkőzést is, amelynek porondján egyes szilikátipari termékek versenytársaként megjelentek a műanyagok és a könnyűfémek. Mivel az ilyen típusú mérkőzések rendszerint nemcsak hogy nem halálos kimenetelűek, hanem ellenkezőleg, új lendületet, sőt új életet keltők, kívánatos és ajánlható, hogy a szilikátipar tudomány és a szilikátipar maga kezdeményezzen ilyen mérkőzéseket, de minden esetben vállaljon ilyeneket, ha arra felhívják. Ebből csak haszna

lehet mind a mérkőző feleknek, mind pedig a köznek.

Ennek a néhány szónak az előrebocsátása után, szíves engedelmmükkel, rátérek a személyemre háruló kedves kötelesség teljesítésére, ti. a konferencia résztvevőinek az üdvözlésére.

Tisztelt Hallgatóság!

Úgy a magam, mint annak a minisztériumnak a nevében, amelyhez az építőipari és a szilikátipari szervek többsége tartozik, vagyis az Építési Minisztériumnak nevében szívből köszöntöm és üdvözlöm Önöket, a VI. Szilikátipari Konferencia résztvevőit, az előadókat és a hallgatókat, valamennyi hazai és külföldi kedves Kollégát. Meggyőződésem, hogy a program szerint elhangzó előadások és a résztvevők között létrejövő kötetlen eszmecsere, tapasztalatszerzés, viták, valóban hasznosak és eredményesek lesznek.

Szeretném remélni, hogy a külföldről jött tisztelt és kedves vendégeink jól érzik majd magukat hazánkban, s később is, ha már hazatértek, kellemes emlékekkel gondolnak vissza az itt eltöltött napokra.

A VI. Szilikátipari Konferencia munkájához sok sikert kívánok és ezzel a konferenciát megnyitottnak nyilvánítom.

A szilikáttechnológia perspektívái

Dr. KORACH MÓR

A szilikáttechnológia a műszaki tudományok egyik ága, s mint olyan, fejlődésére döntő jelentőségű a helyes tudományos szemlélet, amellyel műveljük. Úgy érzem, hogy e műszaki tudományág művelésének egyik legsürgősebb feladata e szemlélet tisztázása.

Nem lehet egy ilyen futólagos összefoglalás célja, még csak fővonalaiban sem elmélyíteni a helyes szemlélet kialakításának problémáit, s legyen szabad csak arra rámutatnom, hogy a szilikáttechnológia is gyorsabban fejlődhetnék, ha végre szembenéznénk e területen is a valósággal: azzal, hogy, mint azt pl. Lenin nem győzte hangoztatni, az eleven gyakorlat összehasonlíthatatlanul kiterjedtebb és bonyolultabb bármely elméletnél.

Nem arról van szó, hogy ne folynék a gyakorlat kikényszerítette kutatás a bonyolult „durva” rendszerek: a téglá, a cement, a finomkerámia, az ipari üvegek stb. terén is. De ez a munka, hogy úgy mondjam, „rossz lelkiismerettel” folyik, szégyenlősen, mintha nem is volna „tudományos” jellegű, s így annak jelentősége, rendszeres művelése háttárba szorul. Ezért alapvető tudományos feladatnak vélem helyreállítani e szemléleti arányokat, s felhagyni azzal az egyoldalú próbálkozással, hogy az egész szilikátipari technológiát megkíséreljük levezetni a kémia vagy a fizikai kémia néhány egyszerű törvényszerűségéből. Tanulmányozzuk a szilikáttechnológiát is a maga egészében, ahogy az a természetadta nyersanyagokból és az eddig kialakított üzemi gyakorlatból adódik, mélyítsük el tudományosan erről az oldalról is e tudományág problémáit: hogy úgy mondjam, fúrjuk az alagutat az ismeretlenbe nemcsak egy oldalról, a legegyszerűbb, a legkevesebb paraméterrel dolgozó elvi rendszerek oldaláról, hanem két oldalról. Így remélhető, hogy gyorsabban fogunk utat nyitni. Engedtessek meg, hogy hozzátegyem: a magyar technológiai iskola egyre szorgalmasabban dolgozik ilyen irányban s nagy örömünkre szolgálna, ha hasonló törekvések minél nagyobb számban mutatkoznának más országokban is.

Amennyire ma meg tudom ítélni a kérdést, úgy látom: a most vázolt szemlélet ad absurdum viszi azt a felfogást, hogy a technológiák „alkalmazott” tudományok. Ma már nyilvánvaló szerintem, hogy a műszaki tudományoknak, vagyis a tág értelemben vett technológiáknak sajátos törvényszerűségeik vannak, amelyek éppúgy alkalmazást nyernek, mint az elvi tudományok törvényszerűségei; sőt hangsúlyozom, hogy az elvi tudományok szükségképpen éppúgy „alkalmazták” a technológiai tudományokat, mint fordítva. De hangsúlyozni kívánok egy másik felfogást is, ami nálunk kialakulóban van: azt, hogy ma már az egész ipari gyakorlat mint a műszaki tudományok kísérletsorozata is felfogható, úgyhogy az összegyűjtött üzemi mérési és statisztikai adatok éppúgy tudományos nyersanyag-

nak tekinthetők, mint a laboratóriumi mérési adatok az elvi tudományokban. Ennek az óriási jelentőségű adathalmaznak az összegyűjtése és feldolgozása szerintem ugyancsak alapvető fontosságú feladatunk a szilikáttechnológia terén, amely feladat beletartozik a gyakorlati valóság előbb említett tudományos művelésébe.

A szilikáttechnológia, mint általában minden technológia, a természetadta, polivariáns nyersanyagokból indul ki, azokkal kezd dolgozni. A szilikáttechnológusnak különösképpen sokrétű e tekintetben a feladata, mert szilárd nyersanyagokkal van dolga, amelyek tudvalevőleg a természetadta nyersanyagok közt a legbonyolultabbak, a legegyszerűsebbek és a legsokfélébbek. Ismert tény, hogy a polivariáns rendszereket fázisdiagramokban ábrázolni lehetetlenség, és méginkább kilátástalan azok matematikai kezelése más módon, mint statisztikai jellegű, közelítő, empirikus vagy félempirikus módszerekkel. A kibernetikának itt rohamosan növekvő jelentősége van. Azonban csak a szilikáttechnológiai valóság nemismerése ábrándozhat arról, hogy a lépcsőzetes kísérleti metodika alkalmazása nélkül, pusztán közelítő számításokkal a szilikáttechnológiai problémák túlnyomó részét meg lehetne oldani.

Tévedés lenne azonban azt következtetni ebből, hogy a szilikáttechnológiában nem juthatunk el olyan egyszerű rendszerekhez, amelyek fázisdiagramokkal és szigorúbb jellegű fizikai-kémiai egyenletekkel ábrázolhatók. Éppen ellenkezőleg, a szilikáttechnológia egyik fő fejlődési irányának látom azt, hogy a technológusok a bonyolult nyersanyagokat mindig tisztább, egyszerűbb rendszerekre bontsák fel, és így pl. egyre jobban kiépítsék az ún. oxidkerámiát, vagy az élesen jellemezhető összetételű üvegtípusokat. Hasonló fejlődés fog nézetem szerint érvényesülni a kötőanyagok, pl. az új cementfajták terén. De különösen nagy jelentőségű ilyen összefüggésben a félvezetők továbbfejlesztése, ahol tudvalevőleg néhány atomra menő szennyeződésekkel is számolnunk kell. A szilikáttechnológia fejlődése is a bonyolultból az egyszerűbe irányul, az ennek megfelelő, ugyancsak a bonyolultból az egyszerűbe átmenő tudományos apparátussal együtt.

A szilikáttechnológia fejlesztésének egy harmadik jelentős elvét abban látom, hogy ne az összefüggésből kiszakítva, önmagában tanulmányozzuk azt, hanem más technológiákkal összefonódva. Már volt alkalmam rámutatni pl., milyen termékeny volt a fém- és vaskohászat és a szilikátkohászat párhuzambavonása és módszereiknek kölcsönös átvétele. Elég a kerámiai technológiával dolgozó porkohászatot említeni. Hasonló összefüggések léteznek, ill. vannak kialakulóban a gépészet (pl. a formázás) terén, vagy a hőtechnikával és az elektrotechnikával.

A szemellenzővel dolgozó szilikáttechnológusok kora elmúlt. Ma már nem lehet beletörődni abba, ami néhány évtizeddel ezelőtt még magától

értetődőnek látszott, hogy pl. a kerámiai esztergályozás tudomást sem vett a fémesztergályozás eredményeiről, és olyan módszereket használt, amelyek ott már régen idejüket múlták. Ugyanígy terjed el mindjobban a kerámiában is a fröccsöntés, a tűzállóanyagiparban az ömlesztés. A rendkívül magas nyomások alkalmazása a formálásban előbb-utóbb az égetés nélküli tömör szilikáttermékek előállítását fogja nézetem szerint megvalósítani.

Azonban a szilikástechnológián belül is mindinkább összefonódnak az egyes technológiák. Az üvegyipari módszerek pl. átvezetnek a kerámiai eljárásokhoz, ahol az üvegyipar rendkívül fejlett mechanizációja és automatizálása mind nagyobb befolyást mutat. Egyáltalán az automatika rohamosan érvényesül az egész szilikátiparban, s az NDK-ban pl. egy külön szilikátipari automatizálási kutatóintézet létesült már néhány éve ilyen módszerek kiközlésére.

Mindig erősebbé válik egyébként az a benyomás, hogy az egész szilíciumkémia forradalmi fordulat előtt áll, ami a szilikástechnológiát is forradalmasítani fogja. Sokszor hangzatták már e szempontból azt a tényt, hogy a Mendelejev periódusos rendszerében a szén legközelebbi rokona a szilícium és ezért, úgy látszik, hasonló fejlődés előtt állunk a szilícium-vegyületek terén, mint az a másfél század alatt a szénvegyületek terén alakult ki.

Közismert dolog, hogy a vélemények e tekintetben szélsőségesen szembenállnak. A vegyészek és fizikokémikusok egyik csoportja igen valószínűtlennek látja, hogy a szilíciumnak a széntől eltérő atomszerkezete ilyen hatalmas fejlődést lehetővé tegyen. Egy másik csoport, éppen ellenkezőleg, azon a véleményen van, hogy beláthatatlan lehetőségek vannak e téren, amelyek felé a máris fejlődő szilikonkémia éppúgy mutat, mint az a tény, hogy a szilícium-ásványok képezik az ásványfajták túlnyomó részét. Magától adódik az ellenvetés, hogy a természetben található, kémiaiailag jól definiálható szilikátásványok szerkezeti felépítése össze sem hasonlítható bonyolultság dolgában a szerves vegyületek nagy részével. Való azonban, hogy magának a kovasavnak, mint kristályszerkezeti vagy amorf szerkezetegységnek a fiziko-kémiai architektúrában elképzelhető szerepe még távolról sines felderítve. Sokakat ejt gondolkodóba az a sajátos analógia is, ami a makromolekuláris, nemkristályos műanyagok és az üvegek fizikai kémiája között minden eltérésük mellett mutatkozik.

A magam részéről nem mernék a szkeptikusok táborához csatlakozni, mert életem folyamán annyi meglepő újdonsággal ajándékozta meg az emberiséget a tudomány, hogy ma már inkább a szépségszisz látszik kevésbé bölcsnek, mint a bizalom.

E tekintetben alig igazolható elsiklani afölött, hogy a földkéreg túlnyomó részben szilikátokból áll. Ha a szén a szervesvilág szerkezetét uralja, joggal mondhatjuk, hogy a szilícium viszont uralja a föld szeretlen burkának szerkezetét. Össze sem hasonlítható a szilíciumnak, mint a

fémek egyikének mennyisége pl. a vas vagy más fémek mennyiségével. Meggyőződésem, hogy a szilíciumkohászat éppen olyan fellendülésnek néz elébe, mint amilyen fellendülésen ment át egy fél század alatt az alumíniumkohászat. A szilikástechnológusok egyik fő feladatát ezért abban látom, hogy a szilikátok elmélyült tanulmányozásával előkészítsék e kohászat gazdaságos megvalósítását.

Ma már, úgy gondolom, nem lehet élesen elválasztani egymástól különben sem a fémes és nemfémes anyagok technológiáit. Éppúgy, mint a szigetelőanyagoktól a félvezetőkön át a fémes vezetőkig minden átmenet kialakult, valószínűnek tartom, hogy ilyen átmenetek fogynak kialakulni nemcsak a vezetés, hanem a szilárdság terén is. Alig hiszem, hogy előbb-utóbb nem fogjuk megérni azt a kort, mikor éppen olyan szívós, sőt talán szívósabb gerendákat fogunk előállítani porcelánszerű szerkezeti anyagokból, mint ma a fémekből. Hogy ez mit fog jelenteni általában a szerkezeti anyagok terén, pl. ott, ahol a korrózió már ma is olyan nagy szerepet juttat a szilikátoknak, azt ezekután nem nehéz elképzelni.

*

Nem szeretném eltúlozni az eddig vázolt, nagyon általános, néha a messze jövőbe mutató elmefuttatást, s ezért inkább áttérek, ugyancsak röviden, a szilikátipar jelen fejlődési vonalainak vázlatos — és szükségképpen hézagos — 13 főirányzatban csoportosított összefoglalására. E főirányzatok:

1. A szilikástechnológia nyersanyagai vizsgálatának, elemzésének és felbontásának elmélyítése.
 2. A klasszikus szilikátipari technológiák, szerkezeti anyagok és építőanyagok továbbtanulmányozása.
 3. A könnyű szerkezeti anyagok és építőanyagok továbbfejlődése.
 4. Új tűzállóanyagok megjelenése.
 5. Új szigetelőanyagok kidolgozása.
 6. A reaktor-, különösen atomreaktor-kerámia kialakulása.
 7. Új anyagvizsgálati módszerek elterjedése.
 8. A fizika, kémia és fizikai kémia egyre szélesedő alkalmazása, különösen a szilárd testek tanulmányozásában.
 9. Az új típusú, komplex, átmeneti jellegű szerkezeti anyagok előállítása.
 10. A kémiai technológiából a szilikástechnológiában eddig nem alkalmazott eljárások behatárolása.
 11. Az aprítás és szemcseolvadás új megvilágítása.
 12. A hőátadás tanulmányozásának elmélyítése a szilikátipari hőkezelésben.
 13. A gépesítés, valamint az automatizálás rohamos fejlődése.
- Elég, ha a felsoroltakra csak néhány jellemző példát említek meg.
- A szilikátipari klasszikus technológiák felderítő munkája a komplex szerkezetű anyagok*

— égetett agyagtárgyak, porcelán, összetettebb üvegfajták, cementek stb. — a szuszpenziók peptizációja és koagulációja, a tűzálló anyagok tökéletesítése (szilíciumkarbid, magnezit, korund stb.), a zsugorodás, az üvegolvasztás, a szénkiválás az égetésben, a cementgyártási kálínyeres területén világszerte folyik. Ugyancsak világszerte folyik a *könnyű építőanyagok* — pernyekészítmények, habosított kohósalaktestek, perlites anyagok, duzzasztott agyagkavics stb. — tanulmányozása, bár néha nem a legszerencsésebb metodikával. *Új tűzállóanyagok*, igen magas hőmérsékleteket tűrő oxidokból és karbidokból, jelennek meg a kemencék, lökhajtásos repülőgépek, rakéták szerkezeteiben. Az új, szintén magas hőmérsékletet tűrő *szigetelőanyagok* és *szigetelő szálkészítmények* egész sora bukkan fel szinte napról napra. A kerámia szerepe az *atomreaktorok* szerkezeti anyagainak előállításában szinte ugrásszerűen vált aktuálissá. *Új anyagvizsgálási módszerek* — izotópok, Röntgensugarak, gamma-sugarak, infravörös sugarak, ultrahang, elektronmikroszkópia, derivatográfia, sőt a kromatográfia — hatolnak be a szilikátok anyagvizsgálási módszereibe, s tovább fejlődnek a klasszikus szilárdság vizsgálati, hőmérsékletvizsgálási, vegyelemzési stb. módszerek is. A *fizikai kémia* nemcsak az egyszerű, hanem néha a komplex rendszerekben is egyre jobban elmélyítve nyer alkalmazást a szilárd fázisú reakciók, a fázisrendszerek tanulmányozása, az üveg szerkezetének és viselkedésének felderítése, a kristályok vizsgálata, a cement-szilikátok ki-

bogozása terén. Megjelennek olyan *új típusú — átmeneti — szerkezeti anyagok*, mint a félvezetők, ferritek, egykristályok, szerves — műanyag alapú — betonok, kristályos üvegek és üveges kerámiák, fémkermia-termékek, fémkötéses üvegek és kerámiák stb. Hogy milyen rohamos és sokszor meglepő e téren a fejlődés, arra egyetlen eredményt említek meg a félvezetők köréből: nemrég már olyan kisméretű félvezető testeket állítottak elő, amelyekből 60 000 darab fér el egy levélbéllyeg méretű felületen. Nyilvánvaló, hogy ez forradalmasítani fogja az elektronikus berendezéseket: pl. a számológépeket.

A szilikátipar általában elég konzervatív jellegű volt a múltban s nem szívesen nézett át a szomszédba. Ma ez kezd másképp lenni. *A kémiai technológia egyes módszerei* — pl. a fluidizáció, a lebegtetés — *kezdenek tért hódítani a szilikástechnológiában is*. A *hőátadás* tanulmányozása új úton kezd járni: a gyorségetés — pl. a szendvicségetés — a spektrális hőmozgás, a sugárzó hő és a konvektív hőátadás, a dielektromos, elektrovezetési és infravörös hőkezelés terjed. Nagy a haladás a *gépesítés*, a *folyamatos gyártási metodika* — pl. a kervitesempegyártás —, valamint az *automatizálás* terén, amit egyébként már említettem.

Bizonyos vagyok benne, hogy a szilikástechnológia ma még alig sejtett fejlődésnek néz elébe, és szívből kívánom, hogy az itt összegyűlt szakemberek ennek megerősödött tudatában hagyják el ezt a konferenciát.

Újabb vizsgálatok a kerámiai anyagokban történő szénkiválással kapcsolatban

DUMA GYÖRGY

Régen ismeretes, hogy a szénmonoxid-tartalmú gázokban viszonylag alacsony hőmérsékleten a vas és vastartalmú ércék megrepedeznek és szétesnek. Hasonló körülmények között ugyanazt a jelenséget a kohók tűzálló falazatán is észlelték (1).

A kérdés ipari szempontból igen nagy jelentőségű és azért érthető, hogy a kohászat és tűzállóanyagiparban szerzett tapasztalatok és elméleti kutatások eredményeit egy szerteágazó, állandóan újabb megfigyelésekkel bővülő, mérete miatt alig áttekinthető szakirodalom tárgyalja.

Már a múlt század végén megállapították, hogy „többször mint gondolnánk a szénmonoxid disszociációja az oka a samottéglák szétesésének”, valamint azt, hogy a szénmonoxidgázból kiváló szén nemcsak az ércekben, hanem a kohók samottfalazatában is megtalálni (2).

A szénkiválással foglalkozó irodalomban azóta is sokszor visszatérő problémák közé tartozik a kerámiai anyagokban kiváló szén repesztő hatásának a kérdése, melyet az alábbi rövid tanulmányban szeretnénk néhány megfigyelésünkkel kiegészíteni.

A mázatlan fekete kerámiák vizsgálatával kapcsolatos munkánk során azt tapasztaltuk, hogy a fazekaskemencékben a fekete edények előállításánál, az erősen redukáló, szénmonoxidban dús atmoszférában a fazekasanyagokból készített mindössze Sk 021—Sk 019-nél égetett égetési segédeszközök, mint lábak, polcok, tokok, és magának a kemencének a belső falazata, sohasem pusztul el a bennük felhalmozódó széntől. Hasonló körülmények között azonban a samottgyártmányok erősen megrongálódnak.

Mivel e meglepő jelenséget laboratóriumi kísérleteink is igazolták, elhatároztuk, hogy azt beható vizsgálat alá vetjük.

Mint ismeretes, a szén romboló hatásának alapja a $2CO = CO_2 + C + 3900 \text{ cal.}$ heterogén

reakció, melynek egyensúlyi állandóját

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}}$$

összefüggés határozza meg.

E gázegyensúlyokat a mai napig többen vizsgálták, 400 C°-tól 1000 C°-ig változó hőmérsékleten és különböző nyomásokon (3, 4, 5). Az első pontos méréseket Boudouard végezte, 1 atm. nyomásnál 445 C° és 925 C° között (6).

A szénmonoxid — széndioxid Boudouard által megadott egyensúlyi görbéjéből világosan kitűnik, hogy a szénmonoxid, illetve szénmonoxid tartalmú gázokból a szénkiválás csak a szénmonoxid — széndioxid egyensúlyi pontjait jelző görbétől balra eső mezőben lehetséges, feltéve, hogy gázkeverékek esetében is a szénmonoxid — széndioxid parciális nyomásainak összege egy atmoszféra (1. ábra).

A gázreakciók általában sokkal könnyebben mennek végbe szilárd felületeken melyekkel érintkeznek, mint a homogén gáztérben (falhatás).

Így irodalmi adatok mind megegyeznek abban, hogy a szénmonoxid bomlása is, mely normál körülmények között rendkívül lassú, bizonyos szilárd anyagok mellett számottevő lesz.

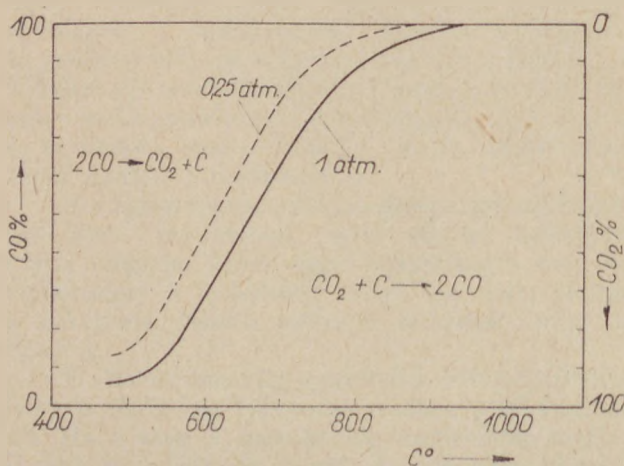
Régebben általánosan, kivételesen egyes szerzők ma is, a vasoxidnak és a fém vasnak (2, 6, 8), később a periodikus rendszer 8-ik oszlopában levő egyéb fémeknek is tulajdonítottak ilyen hatást (9, 10), s ennek alapján azokat katalizátoroknak tekintik.

A különböző vasércsekkel és a vas oxidjaival, a fém vassal, valamint az említett csoportba tartozó fémekkel és fémoxidokkal kapcsolatban a szénmonoxid bomlását és a szénkiválást sokan vizsgálták. E vizsgálatok során kitűnt, hogy bár az említett fémek oxidjainak szénfelvétele azonos körülmények között kedvezőbb, mint a fémeké, mégis a hőfok függvényében mutatott szénfelvételi jellege alapján úgy látszott, hogy csak a fémek jelenlétében mehet végbe a szénmonoxid bomlása, és az azzal kapcsolatos szénkiválás is (9, 11, 12).

E feltevést alátámasztni látszik az a körülmény, hogy a kobaltoxid és fém kobalt szénmonoxidgázból való szénfelvételénél 550 C°-nál egyformán minimum mutatkozik, melyről feltételezik, hogy az a 467 C°-nál levő α — β kobalt átalakulást mutatja (10).

Ez megfelelne annak a megállapításnak, hogy a katalizátorok aktivitása a magasabb hőfoktartományban stabil alakjukba való átalakulási pontjuknál erősen esökken (7).

A vassal kapcsolatos szénkiválásnak megindulását a vasoxidok, oxidos ásványok, általában a vasvegyületek közvetlenül fémvassá való redukciójának kell megelőzni (18). Szénmonoxidgázban a hőmérséklet emelkedésével mind kedvezőbb a



1. ábra. Szénmonoxid-széndioxid egyensúlyi görbe. (Boudouard után)

redukció sebessége, csaknem lineáris görbéket ad 900 C°-ig (13).

Az oxidok kedvezőbb szénfelvételét azzal magyarázzák, hogy egy újonnan képződött fémrács, akár oxidból való redukcióval, akár gőzkonденzációval keletkezett, a szénmonoxid bomlását jobban gyorsítja, mint egy stabil fémrács. A keletkezési stádiumban levő fémeknek nagyobb az aktivitásuk (9).

A szénmonoxidgázból való szénkiválás, a szilárd-gáz fázis határfelületén történő heterogén katalízis speciális esetével kontakt katalízissel jön létre. Az említettekén kívül bármely kémiai aktív nagy fajlagos felületű szilárd adszorbens, tehát különböző szilárd felületek is megváltoztatják a gázkoncentrációt. Önként következik ebből, hogy ma már igen sok anyagnak lehetett kimutatni a folyamattal kapcsolatban a katalitikus hatását, így alumíniumoxidnak, szilikagélnek stb. (26).

Az a tapasztalati tény, hogy a gyakorlatilag vasmentes kerámiai anyagok szénmonoxid atmoszférában égetve alig mérhető szénfelvételt mutatnak, valamint az, hogy a durva vasszennyezéseket tartalmazó kerámiákban a szén első megjelenése mindig egy-egy szennyező vasszemese mellett történik, kétséget kizáróan mutatják, hogy a kerámiai anyagok szénmonoxidgázból való szénfelvételénél a vasnak igen nagy szerepe van.

A vas oxidjainak vagy a fém vasnak katalizátor jellegét elfogadni azonban nem lehet, mivel a szénmonoxid atmoszférában, a szénkiválásra megfelelő hőmérsékleti határok között, egyik sem stabil. A szénkiválásra megfelelő hőfokhatárokon belül éppen ezért — véleményünk szerint — katalizátornak csak az ott stabil formát, a cementitet lehet tekinteni.

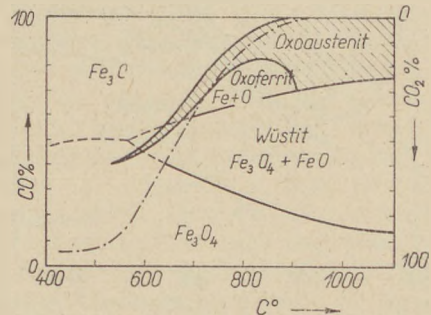
A szénmonoxid ugyanis a vassal azonnal reakcióba lép és a jól ismert vaskarbid, a cementit (Fe_3C) képződik, melynek széntartalma 6,67%. Kimutatták, hogy a szénkiválás vas mellett nem indulhat meg addig, amíg a vas széntartalma 6% fölé nem emelkedik. A cementit kimutatása a vasnak és cementitnek 768 C° — illetve 200 C°-nál megszűnő ferrómágneses tulajdonsága alapján volt lehetséges. A Kerr-effektus szerint az egyenesbe sarkított poláros fény, ferromágneses anyagokról visszaverődve, mágneses mezőben elhajlást szenved, mely proporcionális a mágneses intenzitással. Minden vas, melyen szén vált ki 200 C°-körül vesztette el a ferromágneses tulajdonságát (15).

Az újabban végzett röntgenvizsgálatok tanulsága szerint is előbb keletkezik a cementit, és csak jóval később mutatható ki a szén (16).

A cementit képződésével egyidejűleg azonban a cementitnél szénben gazdagabb bomlékony közti termékek is keletkeznek, melyek bomlásából egyrészt szén, másrészt cementit keletkezik. Ilyen átmeneti termék a vaskarbonszén, amelynek feltételezett jelenlétét és szerepét (17), a vaskarbonszén bomlásakor keletkező atomos vasfelhő mágneses tulajdonsága alapján sikerült a kerámiai anyagokkal kapcsolatban is kimutatni (10).

Eznek figyelembevételével a kerámiai anyagok vasszennyezésével kapcsolatos szénkiválás

lehetőségének területe is leszűkül arra a területre, ahol a cementit állandó. Ez a terület Schenk vas-szén-oxigén általános izobár állapotábrájából világosan meghatározható (2. ábra) (19). E szokatlan ábrázolás abból a megfontolásból következik, hogy állandó nyomáson és adott hőmérsékleten a meghatározott gázösszetétel egyensúlyt tart meghatározott összetételű szilárd fázissal. Az ábrán középen a szénmonoxid — széndioxid egyensúlyokat ábrázoló Boudouard-féle görbe is fel van tüntetve, az előző ábrával való jobb összehasonlíthatóság céljából.



2. ábra. Vas-szén-oxigén, általános izobár állapotábra. (Schenk után)

A szénmonoxidgázból kiváló szén mennyisége sok nem elhanyagolható tényező mellett kétségtelenül főleg a szénmonoxid-széndioxid egyensúlyi viszonyaitól, és a reakciósebességtől függ.

A szénmonoxidgázból való szénkiválás lehetősége, mint ismeretes, a hőfok emelkedésével csökken. Ugyancsak csökken a reakció sebessége is, mivel a katalizátor (kerámiai anyag) felületén a zsugorodás miatt a szénmonoxidgáz számára hozzáférhető aktív helyek száma mindinkább kevesebb lesz. E két jelenség a kerámiai anyagokkal kapcsolatos szénkiválást hőfok függvényében ábrázolva egy maximum görbében jut kifejezésre.

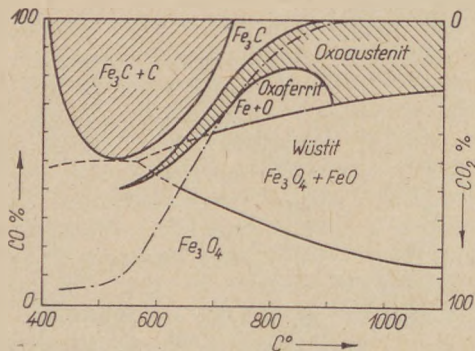
E maximumgörbe alakulására, főleg a szénkiválás optimumához tartozó hőmérsékleti értékekre vonatkozó irodalmi adatok igen eltérőek, régebben 400 C° (2), 550 C° (9), 500—550 C° (20), 550—600 C° (10) újabban egyesek 427—593 C° (6), 450 C° (16)-nál állapították meg.

E nagyfokú bizonytalanság ellenére kétségtelen, hogy a szénkiválás gyakorlatilag meghatározott területe a cementit területénél sokkal kisebb, és csak egy helyen 500 C° körül éri el az előző ábra szerinti cementit terület határvonalát (1, 12, 21) (3. ábra).

A cementittől alakult vasrészekben a szénmonoxidból kiváló szén, ha megfelelő tér áll rendelkezésére, gyorsan, állandóan növekvő mennyiségben képződik. Az irodalmi adatok és a gyakorlati megfigyelések egyaránt azt mutatják, hogy a kivált szén a kerámiai anyagok külső felületén és belső üregeiben, — a vasszennyezés megoszlásának megfelelően — egyformán megtalálható.

A szén megjelenési formájára azt találták, hogy a kerámiák üregeiben felhalmozódott szén finom rostos kuszált halmaz, a külső felületeken vékony, viszonylag egyenes fonál. A tönkrement téglákban kuszált halmazok voltak (8).

Elektronmikroszkópi felvételek alapján megtudták állapítani egyrészt, hogy a szénmonoxidból levált szénnek, a különböző szerves anyagok elégetéséből származó kormoktól eltérő féregszerű alakja van, másrészt, hogy azonos körülmények között szénmonoxidatmoszférában csak a szénmonoxid bomlásával keletkezett szén mutat addíciós tulajdonságokat. Ez utóbbiból arra következtetnek, hogy a szén, — a korábbi megfigyelésekkel ellentétben (9), maga is katalizálja a szénkiválás folyamatát.



3. ábra. A szénkiválás gyakorlatilag meghatározható területe

A kezdeti növekedés minden bizonytalansággal számos finom 50—150 Å \varnothing rostszál alakjában történik, melyek később vékony szalagot alkotnak, s nyomás alatt féregformációt képeznek. Feltételezik, hogy a keletkezett szén a grafitnak egy hosszú lánc polimérje (8).

A szénmonoxidból kivált szén finom elosztásban levő hexagonális kristályokból álló szén (5). A világítógázból kivált szén esetében is a szálak elrendeződését figyelték meg a tűzállóanyagokon. A szén gyengén kristályos rétegsoportokból áll (22). A kristályos szénláncokat sokan megfigyelték, de a valódi grafit szerkezetet megállapítani nem lehetett.

Kétségtelen, hogy a szénlerakódások apró kristályait, krisztallitjait, nagymérvű preferenciális irányítottság jellemzi (23).

A szénkiválás tanulmányozása során, mikor a kiindulási anyag vasoxid volt, az anyag felett szénmonoxidgázból kivált szénben a kémiai elemzéssel mindig sok vas volt kimutatható (15). Hasonló eredményt mutattak a röntgenvizsgálatok is (11). Igen kis vasmennyiség elég ahhoz, hogy mellette állandóan növekvő szénmennyiséget lehessen találni (15).

A kerámiái anyagokban felhalmozódó szénnek az irodalom kivétel nélkül erős fesztítő, romboló hatást tulajdonít (1. 10. 11. 17. 16. 24. stb.). A kerámiái anyagok üregeiben felhalmozódó szén meghatározott irányban növekedő kis kristályainak sora, fesztítő hatást gyakorol a szembenlevő falra és ez végül is az anyag széteséséhez vezet (25).

A folyamat bonyolultsága, nem kis mértékben a vizsgált anyagok különbözősége, már magában is érthetővé teszik az elméleti megfontolások és a gyakorlati megfigyelések és mérések alapján nyert adatok ellentmondásait.

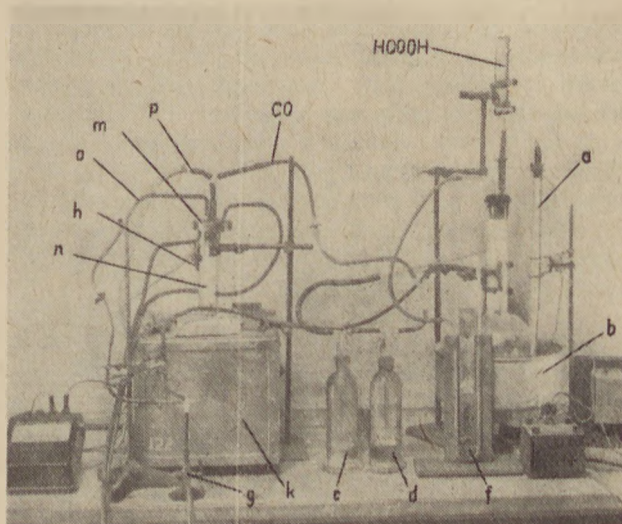
Kísérleteink során kitértünk, hogy az eltérő adatok egy része kétségtelenül módszeres hibából származik. A továbbiakban közölt méréseinkhez használt berendezést ezért a hibaforrások figyelembevételével különös gonddal fokozatosan alakítottuk ki, amely végül is az általánosan használt készüléktől, főleg a mintatartóban alapvetően különbözött (4. ábra).

A szénmonoxidgázt a kísérletek során magunk állítottuk elő hangyasavból való vízelvonással, a $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciónak megfelelően, hangyasavnak kénsavba való lassú folyamatos csepegtetésével. A kénsavnak a szükséges hőfokon való tartását egy kontakt hőmérővel (a) vezérelt elektromos fűtésű vízfürdő (b) biztosította. Az esetleges szennyezéseket, melyek széndioxidnyomokból, savas gőzökből és vízgőzből állhatnak, kénsavas (d) és káliummosópalackok (c) sorbaiktatásával távolítottuk el. Különösen a vízgőz eltávolítása igen fontos volt, mert az a vasoxid redukcióját gátolja (12).

Mivel a katalízis mindig a felületen adszorbeált gázrétegben zajlik le, a keletkezett reakciótermékek, az adszorbeált gázréteg kedvezőbb eltávolítására, szükséges a gáz áramoltatása. Ha a kerámiái anyag felületén adszorbeálódott és a pórusokat kitöltő gázban a széndioxid koncentráció nagyobb az egyensúlyi értékénél, szénkiválás nem lehetséges!

A gázáramlás sebessége kis áramlási sebességek mellett nem közömbös, bár szénmonoxid gáz esetében nem döntő. Kísérleteinknél 3,5 l/óra áramlási sebesség mellett dolgoztunk, ami az irodalmi adatokkal egyezően (13) kedvezőnek bizonyult. Gyakorlati szempontból szükséges volt a készülékben kis túlnyomást biztosítani, mely egy közbeiktatott manométeren (f) állandóan ellenőrizhetően, 14—18 mm vízoszlopnomásnak felelt meg. A gázt a mintatartón való áthaladás után egy állandóan égő gázlánban (g) égettük el.

A minták szénmonoxid gázban való kezeléséhez szükséges hőmérsékletet elektromos kemence



4. ábra. A kísérleti berendezés képe a kemencébe helyezett mintatartóval, működés közben

biztosította, melynek függőleges irányú égetőterét felül lezáró lapján, a termóelemnek és a függőleges mintatartónak megfelelő nyílások voltak. A kemence belmérete 600 cm^3 , teljesítménye 1350 W volt, vezérlése Pt-PtRh hőelemmel (h) kapcsolt éjtökengyeles szabályozó műszerrel történt.

Az elektromos kemencében központosan álló helyzetben egy $65 \text{ } \varnothing$ nikkelt hengert helyeztünk, melynek $50 \text{ mm } \varnothing$ -es belső furata a függőleges helyzetű mintatartó (n) befogadására szolgált. E nikkelt palásttal a mintatartó, illetőleg az abban levő vizsgált anyag egyenletes felfűtését, valamint a kívánt hőfokokra való pontos beállítást a legmesszebbmenően biztosítani tudtuk, a szénmonoxidgáztól való szénkiválás vizsgálatánál szükséges 400 és $900 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet határok között.

A mintatartó anyagául először választott porcelán és más kerámiai anyagok nem váltak be, mivel a szénmonoxid atmoszférában aránylag rövid idő alatt megrepedeztek. A porcelánnak azt a tulajdonságát, hogy szénmonoxidgázban szénvesztés és szétesés, irodalmi adatok is alátámasztják (10, 25, 26).

A mintatartó anyagául ezért a szénmonoxidgázzal gyakorlatilag indifferens kvarcűveget választottuk. A mintatartó $27 \text{ mm } \varnothing$, 330 mm hosszú, alul beforrasztott kvarcűveg cső volt, mely nyitott végére gázbiztosan felerősített menetes csatlakozással illeszkedett felül egy vízzel hűthető fémből készült fejrészhez (m). A szénmonoxidgáz a fejen keresztül (CO) a mintatartó tengelyében elhelyezkedő fenéig nyúló $6 \text{ mm } \varnothing$ kvarcűveg csövön jutott a mintatartó aljában elhelyezett anyagba, majd ezen áthatolva, a csőben felfelé áramolva, a fejrészen levő kivezetőcsövön (o) távozott.

A kvarcűveg lehetővé tette a minták gyors felfűtését és lehűtését, a mintatartó kiemelésével a vizsgált anyagot kísérlet közben is meg lehetett tekinteni. Előnye az eddig általánosan használt, és irodalomban közölt vízszintes helyzetű porcelán vagy kvarcűveg csövekbe helyezett égetőcsőnek, a levő mintákkal dolgozó berendezésekkel szemben (5, 9, 10, 24, 27), hogy a vizsgált anyaggal a szénmonoxidgáz tökéletesebben érintkezik, granulált mintáknál megoldható azok keverése is, a kívánt hőfokok jobban tarthatók, végül nagyobb tömegű mintákkal lehet dolgozni, mely különösen a kerámiai anyagok esetén rendkívül fontos.

A mintatartóba elhelyezett hőelem — (csatlakozása: p) — megmutatta, hogy a minták a környező hőmérsékletet a kemencében igen rövid idő alatt vették fel.

Minden vizsgálat előtt a mintatartóban levő anyagot előbb szobahőmérsékleten egy óráig szénmonoxidgázzal öblítettük, majd hirtelen a már felfűtött kemencébe helyeztük. A kísérleti idő leteltével a mintatartó hirtelen kivételével a hűlés gyakorlatilag azonnal végbement.

A leírt készülék alkalmas volt arra, hogy megbízható méréseket végezzünk a kerámiai anyagok szénfelvételével kapcsolatban.

Kísérleteinkhez különböző hőfokon előzőleg kiégett mintákat használtunk, vagy azonos

méretű próbatestek, vagy közel azonos szemcséket tartalmazó halmazok alakjában.

Tekintettel arra, hogy a szénkiválás kontakt katalízissal jön létre, a minták fajlagos felületét lehetőség szerint azonosnak kellett tartani. A közel azonos szemcsenagyságra azonban nemcsak a fajlagos felület miatt, hanem az áramló gáz számára szükséges optimális hézagterefogat biztosítása miatt is szükség volt. E két feltételt égetett kerámiai anyagok esetében, a $1 \text{ } \varnothing + 0,4 \text{ mm } \varnothing$ szemcsékkel gyakorlatilag jól ki lehetett elégíteni.

Ha a kerámiai anyagok szénmonoxidgázban való szétesése a szénkiválással függ össze, a legnagyobb repesztő hatás feltételezhetőleg a maximális szénfelvétellel kapcsolatos. Ezért meghatároztuk több agyag szénfelvételét hőfok függvényében, hogy az agyagok esetében a szénkiválásra legkedvezőbb körülményeket megismerjük.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az agyagoknál a szénfelvétel $500 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál mindig maximumot mutat. Igen sok esetben azonban még egy kiemelkedő értéket találtunk $700 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál, ami az agyagokban levő vasoxid sokszor vizsgált savoldhatóságának maximumával jó egyezik (33).

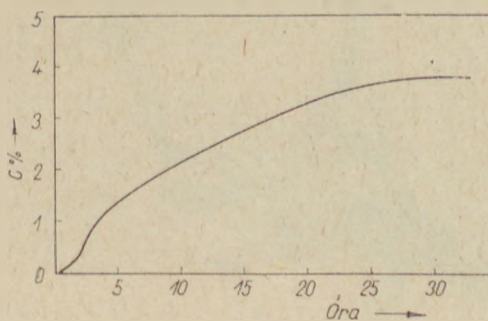
Midőn a samottanyagok szénfelvételét zárt térben szénmonoxid-atmoszférában statikus módszerrel vizsgálták, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ és $500 \text{ }^\circ\text{C}$ között is találtak több maximumot (26).

Az előzők szerint az optimális szénfelvételnek megfelelő $500 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten szénmonoxidatmoszférában meghatároztuk néhány agyag szénfelvételét az idő függvényében is.

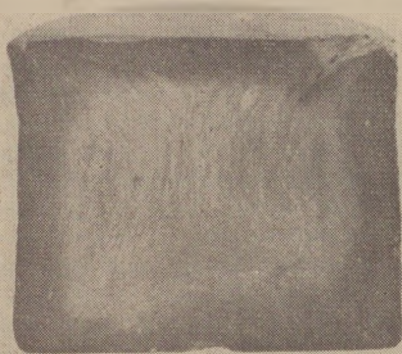
Kitűnt, hogy a vasszenyvezést finom elosztásban tartalmazó iszapolt agyagok szénfelvételét azonos hőfokon az idő függvényében minden esetben egy eleinte gyorsan emelkedő, később egy konstans érték felé tartó görbe jellemzi (5. ábra).

Minél finomabb volt a próbatest szövetszerkezete, minél kisebb a látszólagos porozitása és átlag ekvivalens kapilláris rádiusza, szemmel is láthatóan, annál inkább csak a próbatest felületéhez közelfekvő részekben lehetett erős szénkiválást észlelni.

Az ilyen próbatestek anyagán belül a hibás préselés következtében létrejövő nem egységes szövetszerkezet miatt a szénmonoxid, illetőleg a szén különböző behatolási lehetősége jól látható (6. ábra). A ráeső fényben végzett mikroszkópi vizsgálatoknál a felülethez közeleső részekben a szén feldúsulása a környező részeknél sötétebb esik alakjában mindig megfigyelhető.



5. ábra. Finom elosztású vasszenyvezést tartalmazó agyag szénfelvétele szénmonoxidgázban, idő függvényében



6. ábra. Szénmonoxidgázban kezelt iszapolt agyagból készült próbatestet keresztbe csiszolt felülete

A vizsgált kerámiai anyagok porozitásának növelésére, — 0,15 + 0,10 mm \varnothing közötti szemnagyságú homokot vittünk 0—33%-os mennyiségben az agyagokba. Ilyen módon 700 C°-nál kiegészítve 86,5% látszólagos porozitásig különféle tömörségű próbatesteket kaptunk.

A szénmonoxid behatolásának, illetőleg a szénkiválásnak a lehetősége szemmel is láthatóan a látszólagos porozitás emelkedésével növekedett. A legnagyobb porozitású kerámiáknál a külső és belső réteg között már csak alig látható különbség volt.

Meglepő módon a finom elosztásban levő vasszennyezést tartalmazó próbatesteket a bennük felhalmozódó szén sohasem repesztette meg, a szén feszítő hatása a legnagyobb látszólagos porozitású, igen kis szilárdságú próbatestnél sem érvényesült.

A kerámiai anyagokon kiváló szén finom rostokból álló fonalaik alkalmunk volt többször megfigyelni mikroszkópi vizsgálataink során (7. ábra) tömör halmazokat azonban nem lehetett tapasztalni. A Sztöchiometriai megfontolások alapján



7. ábra. Szénfonál, kerámiai anyag felületéről. $\varnothing = 10\mu$.

minden esetre ez utóbbiak kialakulását nehéz lenne elképzelni.

Ha ugyanis feltételezzük, hogy egy üregben vagy kapillárisban a lerakódott szén lehetővé teszi, hogy oda a szénmonoxid még behatoljon, s az ott szénre és széndioxidra bomoljon, akkor a kivált szén még nem tölthette ki, csak a tér igen kicsiny részét.

$2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ -nek megfelelően

$$44,8 \text{ l CO} = 22,4 \text{ l CO}_2 + \frac{12}{2,3} \cdot 10^{-3} \text{ l C}$$

A fentiek szerint a kivált szén térfogata kilenczredrésze a belépő szénmonoxid térfogatának, s így az üreg vagy kapilláris szénnel telítődni sohasem tud.

Feltételezik egyesek, mint előzőekben már említettük, hogy a szénatomok összeállnak és bizonyos helyeken góccokat képeznek, melyekből kiindulva meghatározott irányban növekedő kristallitok végzik a feszítő hatást anélkül, hogy az egész teret ki kellene tölteniök. Vasérc esetében „ezzel az érc felduzzadása, végül teljes elmorzsolódása könnyen érthető” (25).

A kerámiai anyagoknak szénmonoxidgázban való szétesését sokkal inkább a különböző vasszennyezésekből redukcióval keletkező fém, vas és szén kapcsolata okozhatja.

A szénkiválásra megfelelő hőmérséklet határok között a vas α módosulata stabil. Az α vas térkitöltése valamivel kisebb, mint a legszorosabb illeszkedési szerkezetekben. A tércentrált köbös rácsában levő két Fe atom mellett hat hézaghely van, hova a szénatomok behatolhatnak és beékeződéses oldatot képezhetnek (14).

A vas azonban, mint ismeretes, a szénnel nemcsak szilárd oldatokat képezhet, hanem meghatározott vegyületet, az ismert karbidot, cementitet is.

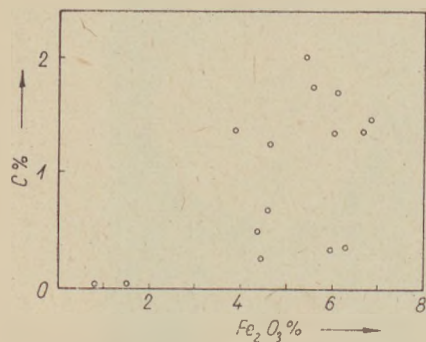
A kerámiai anyagokban levő vasszennyezésekkel kapcsolatban a cementit képződését és annak a szénmonoxid bomlással, illetőleg a szénkiválással kapcsolatos szerepét már az előzőekben említettük.

A tércentrált köbös vashól a rombos cementitbe való átalakulás nem elhanyagolható térfogat növekedéssel jár. Ez a térfogatnövekedés, az elemi testek élhosszúságainak és a bennük levő Fe atomok figyelembevételével a vas elemi cellájának térfogatigényéhez képest mintegy 11%-ot tesz ki.

A térfogat növekedés bizonyos fokig a két anyag fajsúlykülönbségében is mutatkozik.

A finomelosztásban levő vasszennyezést tartalmazó kerámiákkal végzett és az előzőekben ismertett kísérleteink mindenesetre arra engednek következtetni, hogy a finom elosztásban levő vas, illetve cementit, ugyanúgy nem fejthet ki repesztő hatást, mint a kerámiai masszákban a finom elosztásban levő kvare. Nagyobb szemcsék esetében azonban a térfogatnövekedéskor fellépő erőktől ebben az esetben is, a kerámiákban repedések keletkeznek.

Mindenesetre a kerámiai anyagoknál sokszor megfigyelt és leírt szénnek tulajdonított rombolóhatást inkább a vas-cementit átalakulással, mint



8. ábra. Az agyagok elemzéssel meghatározott Fe_2O_3 -tartalma és szénfelvételük azonos körülmények között

a képződő laza finom szénpolimerekből képződő halmazokkal lehet kapcsolatba hozni.

Kísérleteink azt is mutatták, — irodalmi adatokkal ellentétben — hogy a különböző kerámiai anyagok hőfok függvényében mutatott szénfelvétele, vagy a repedések képződésének lehetősége és a kémiai elemzéssel kapott bármily vasra vonatkozó értéke között megnyugtató összefüggést találni nem lehetett (8. ábra).

Ez természetesen következik abból, hogy az agyagokban levő vas a legkülönbözőbb ásványokban, ércek törmelékeiben, különböző módon kötöten fordul elő, melyek a szénmonoxid bomlása, illetőleg a szénkiválás szempontjából nem egyenértékűek.

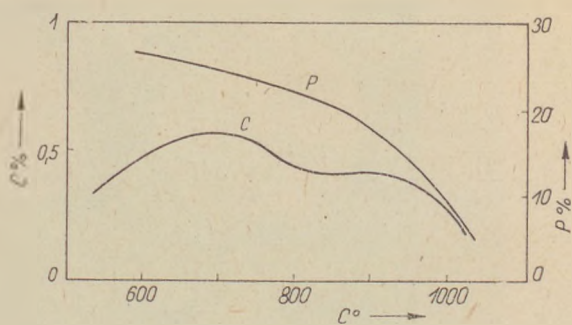
Így megfigyelték, hogy azok az ércek, melyek szedimentálással jöttek létre, könnyebben vesznek fel szenet, mint azok, melyek magmatikus eredetűek (1, 2).

Számos megfigyelés bizonyítja, hogy a vas-szilikátok, a szénmonoxid bomlására és így a szénkiválásra kedvezőtlenül hatnak. A ferriszilikátokban levő (21), különösen a magasabb égetéssel a mullit rácsába beépült vas (28), általában a vas-szilikátokban kötött és szilárd oldatban levő vas, irodalmi adatok szerint, nem reakcióképes. A zsugorodásig való égetés elég szokott lenni ahhoz, hogy a samottéglák a szénkiválással szemben ellenállóak legyenek (17).

Ezt a megállapítást bizonyos területekre megfigyeléseink is igazolni látszanak. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a finom vasszennyezést tartalmazó iszapolt agyagból készült minták, melyeket előzőleg 500 C° és 1000 C° között kiégettünk, az agyagok tömörödésével a szilikátok képződésének előrehaladtával mindinkább esőkendő szénfelvételt mutattak (9. ábra).

A rászó fényben végzett mikroszkópi vizsgálatoknál, melyeket helyenként durva vasszennyezéseket tartalmazó agyagokon végeztünk, jól látszott, hogy a már alacsony hőmérsékleten egy-egy vasszemese körül kialakult szilikátburók a szénkiválás szempontjából nem kedvező, sőt ez a vasagyag határfelületen kialakult réteg a szénmonoxidgáztól azt el is zárta (10. ábra). A szénkiválástásra kevésbé alkalmas réteg a felvételeken fehér gyűrű alakjában jelentkezik a vasszemese körül.

A kerámiai anyagokban levő durva vasszennyezésekkel kapcsolatos szénkiválás és az azzal

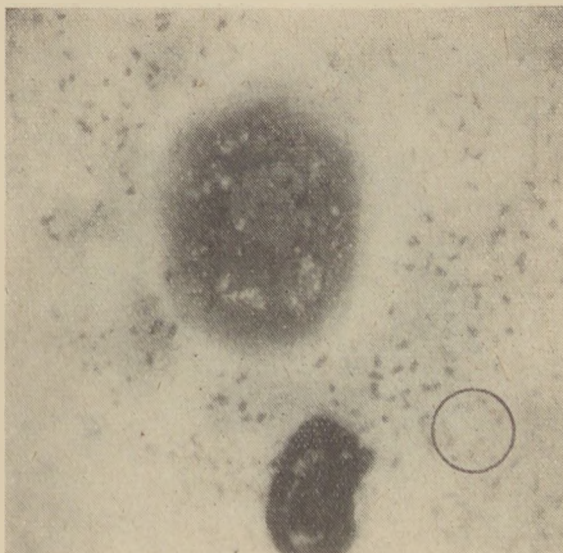


9. ábra. Iszapolt agyag szénfelvétele (C) és látszólagos porozitásának (P) változása a hőfok függvényében

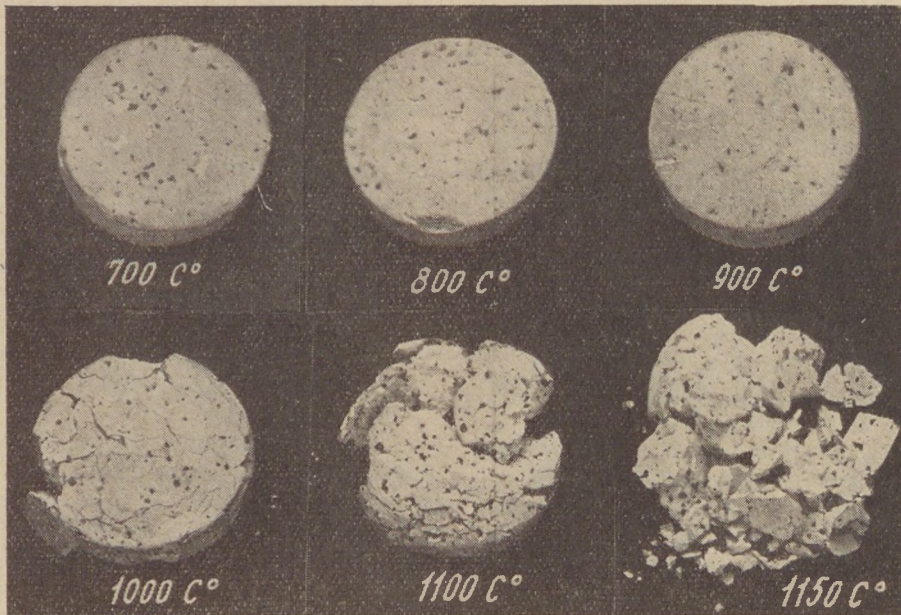
kapcsolatos repesztő hatás megfigyelésére, különböző agyagokban és a szénkiválás szempontjából gyakorlatilag indifferens iszapolt kaolinba, melynek vastartalma 1% Fe_2O_3 alatt volt, — $0,5 + 0,3\text{ mm } \varnothing$ nagyságú vasszeméseket vittünk vasreszelék formájában. A továbbiakban a jobb kiértékelhetőség miatt csak a kaolinnal végzett kísérleteket ismertetjük.

A vassal szennyezett kaolinból kis próbatesteket készítettünk, és azokat elektromos kemencében 600 C° és 1200 C° hőmérséklet határok között, különböző hőfokokon, egyébként azonos körülmények között kiégettük. A kiégett próbatesteket az előzőekben ismertetett készülékben a szénkiválásra legmegfelelőbbnek talált 500 C° hőmérsékleten szénmonoxid atmoszférában kezeltük.

Az ismételt kísérletek nem várt eredménnyel jártak. Meglepő módon minden esetben a legtömörebb, a legjobban zsugorodott próbatestek, melyeknek a vasszennyezéssel kapcsolatban a szilikátok kialakulása és így az irodalmi adatok szerint a szénfelvétel a legkisebb mértékben volt várható, igen rövid idő alatt megrepedeztek és szétestek. A legmagasabban égetett minta a legrövi-



10. ábra. A vasszemese körül kialakult szilikátburóknál a szénfelvétel kedvezőtlenebb. $\varnothing = 50\mu$. Csiszolat rászó fényben



11. ábra. 800—1180 °C között előzőleg kiégetett vassal szennyezett kaolinból készült próbatestek szénmonoxidgázzal való kezelés után

debb idő alatt ment tönkre. A szétesett próbatestekben szemelláthatóan kevés szén halmozódott fel (11. ábra).

Az alacsonyán égetett mintákat a szénmonoxidgáz nem támadta meg a kísérleti körülmények és idő alatt. Az 1000 °C-nál égetett minták másfél órán belül, az 1150 °C-nál égetettek 25 percen belül repedeztek meg.

A szénmonoxidgázzal még nem kezelt próbatestekből ráeső fényben történő vizsgálatokhoz csiszolatokat készítettünk. A csiszolatokon jól meg lehetett figyelni, hogy már 1000 °C-nál a vasszemcsékben apró üregek keletkeznek, melyek a hőfok emelkedésével arányosan növekednek és dúsulnak, s végül az egész szemcse helyét üreges, szivacszerű, helyenként erősen átkristályosodott

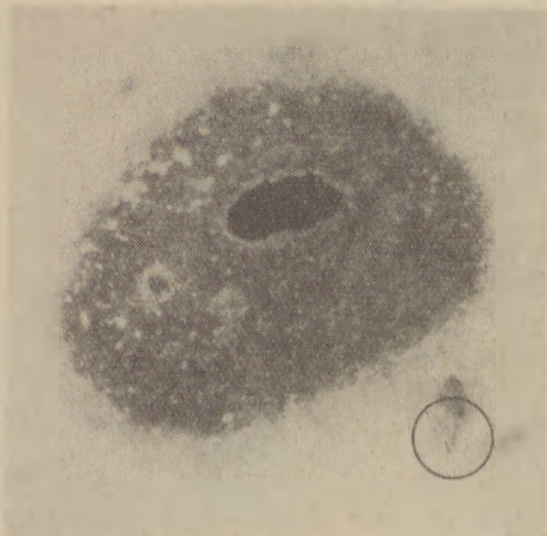
és kissé megrepedezett olvadékkanyag foglalja el (12. ábra).

A vasszemcsék anyagából, valamint a kaolinba ágyazott vasszemcsékből alakult olvadékból, és a helyenként nagyobb szemcséknél érintetlennek látszó vasrészecskékből, spektrográfiai felvételeket készítettünk. A vizsgálatok alapján úgy a vasas olvadékkban, mint az érintetlennek látszó vasrészben is, az Al és Si feldúsulását lehetett tapasztalni. A spektrográfiai felvételeken ez különösen az Al 2892,7 és Al 2882,1 valamint a Si 2881,6 vonalnál igen szembetűnő (13, 14. ábra) (34).

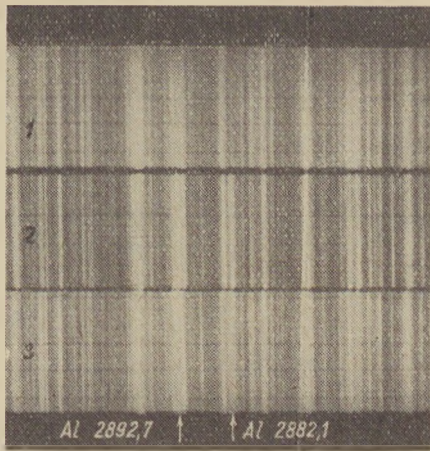
A vasas olvadék tehát a beágyazó anyag hatására alakult ki, a Fe—Al—Si diffúzió útján. Ismeretes, hogy az Al és Si, a vasnak mindkét allotrop módosulatában, de különösen az α Fe-ben jól oldódik és kis koncentrációjú szilárd oldatokat képez. Általánosan ismert a kaolin égetésekor kialakuló metakaolin szétesésével keletkező γ Al₂O₃ és amorf kavasavról, hogy igen reakcióképes vegyület, mely ezért a vassal is alacsony olvadási szilikátokat képezhet.

Az Al₂O₃—SiO₂—FeO háromkomponensű rendszer az FeO-ban dús szilikátok alakulását jól szemlélteti. E rendszer Hay, White és Caulfield által felvett diagramjából kitűnik, hogy kevés 3—6% Al₂O₃ és 25—29% SiO₂ mellett, tehát a fayalit pontjához közel, viszonylag alacsony hőmérsékleteken 980 °C—1350 °C között vasszilikát olvadékok keletkezhetnek (29).

Ugyancsak az alacsony olvadáspontú vasszilikátok keletkezésének lehetőségét mutatják a FeO—SiO₂ kétkomponensű rendszerben felvett, egymásnak gyakran ellentmondó Keil és Dammann, Eckermann, legutóbb Bowen és Schairer által megadott diagramok is (30, 31, 29). A diagramok ellentmondásai jól tükrözik a folyamatok bonyolultságát és a ferroszilikátok előállításának nehézségeit.

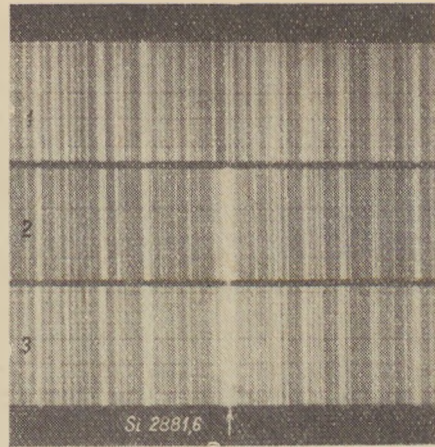


12. ábra. A szilikátolvadék kialakulásának kezdetén létrejött üregek. $\varnothing = 50\mu$. Csiszolat ráeső fényben



13. ábra. Al-feldúsulása a vasszemcsében.
Spektrográfiai felvétel

1. a vasszennyezés eredeti állapotban, 2. kaolinban ágyazva 1150 C°-nál való égetés után még érintetlennek látszó rész, 3. olvadék



14. ábra. Si-feldúsulása a vasszemcsében.
Spektrográfiai felvétel

1. a vasszennyezés eredeti állapotban, 2. kaolinban ágyazva 1150 C°-nál való égetés után még érintetlennek látszó rész, 3. olvadék

Az FeO—SiO₂ kétkomponensű rendszerben két önálló kristályfázis is lehetséges, a 2 FeO—SiO₂ és FeO·SiO₂-összetétellel a fayalit és a grünerit.

Mindkettővel már a régebbi szakirodalomban számos közlemény foglalkozik. A fayalittal foglalkozó irodalom igen bő. Többször megállapították dinamikus és újabb statikus módszerrel az olvadás pontját, számos kísérletet végeztek a kristályosodási körülményeinek tisztázására, sok vizsgálatot folytattak az alacsony olvadáspontjával kapcsolatban is.

A grünerittel foglalkozó irodalom mindössze néhány tanulmányból áll. Az olvadáspontját csak dinamikus úton lehet meghatározni, 50 C°, túlfűtés esetén már párolog. Igen érdekes megfigyelés az, hogy hirtelen hűtésnél is kristályos anyagot kaptak, főleg szferrokristályokat alkot (32).

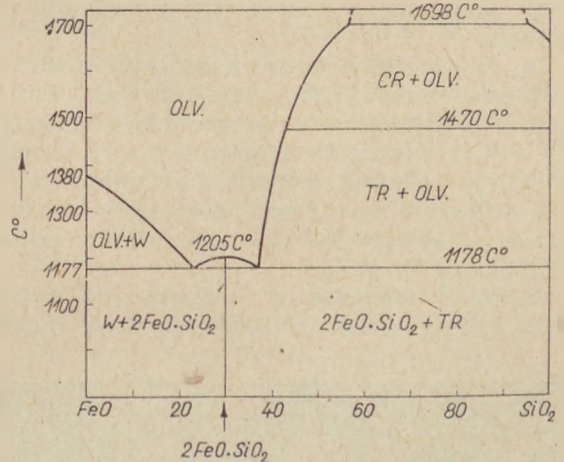
A ma általánosan elfogadott Bowen és Schairer által közölt FeO—SiO₂ kétkomponensű rendszerre vonatkozó állapotábrából, mivel statikus módszerrel vették fel, a grünerit hiányzik. Csak egy önálló kristályfázis szerepel benne, a 2 FeO·SiO₂-összetételű fayalit, 1205 C°-nál kongruens olvadással, két eutektikummal 1778 C° és 1777 C°-nál. Ezek alatt csak fayalit + wüstit illetve fayalit + SiO₂ válhat ki (15. ábra) (29).

Egy régebbi Eckermann-féle diagramban, mely főleg feltevéseken alapul, a grünerit is szerepel, mint önálló kristályfázis 1300 C°-nál, dinamikus módszerrel megállapított olvadásponttal. A grünerit a diagram szerint kongruensen olvad a két eutektikum alatt fayalit + grünerit és grünerit + SiO₂ válhat ki (16. ábra) (31).

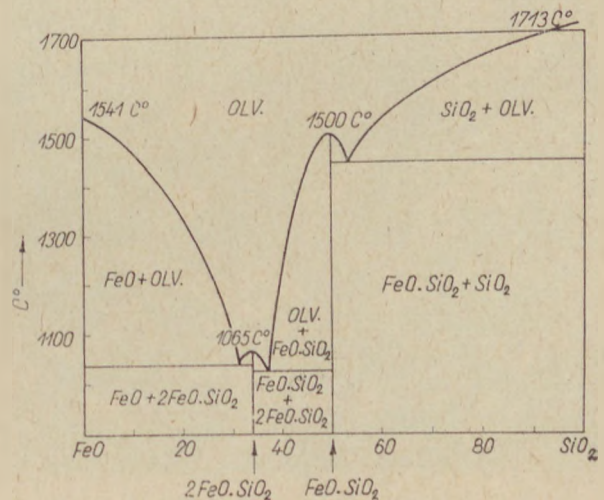
A grünerit kiválásának lehetőségét az újabb diagramok közül a SiO₂—Fe₂O₃—FeO-rendszerben ismét elfogadják. Az FeO·SiO₂ összetételű ásványt a természetben is sikerült nemrégiben megtalálni obszidián litofizákban, melyet klino — ferroszilitnek neveztek el (29).

A természetes amfibol a grünerit Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂ összetételével a szintetikus FeO·SiO₂ grünerittől eltér. Ezért az elnevezés nem egészen helytálló a FeO—SiO₂ rendszerben szereplő kristályra.

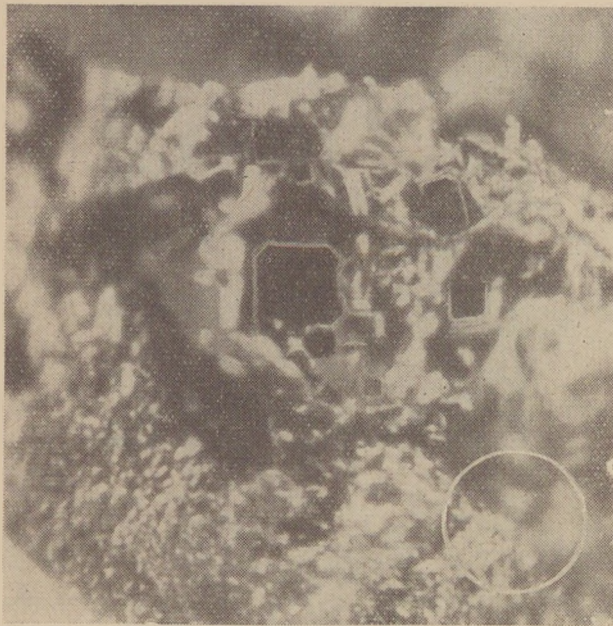
Természetesen a diagramok csak nagy vonalakban, megközelítő támpontokat adhatnak, mert valójában még egy tiszta iszapolt kaolin esetében is több komponensű, rendkívül bonyolult rendszerrel van dolgunk. Az olvadékból a legkülönbözőbb elegykristályok, wüstit, vasoxidok és eset-



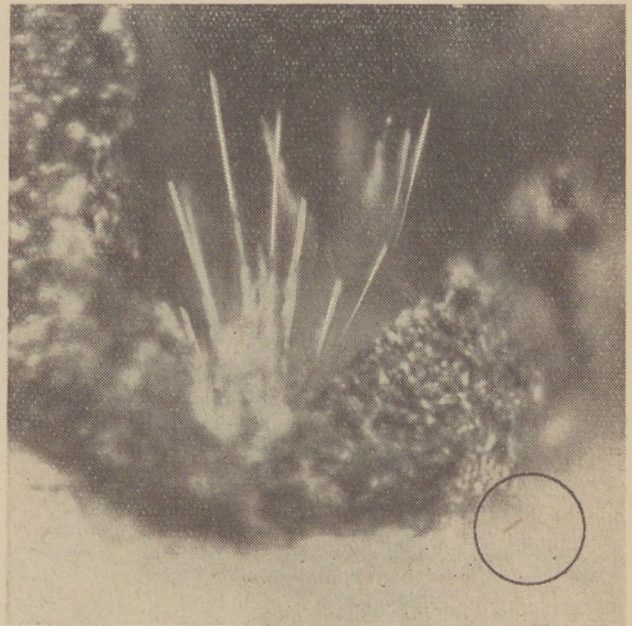
15. ábra. FeO—SiO₂ állapotábrája.
(Bowen és Schairer után)



16. ábra. FeO—SiO₂ állapotábrája.
(Eckermann után)



17. ábra. Az olvadék üregeinek belső falán kivált magnetit kristályok.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben



19. ábra. Az olvadék üregeinek belső falait borító finom sugaras tűkristályok.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben

leg fémvas is válhat ki, a különböző vasszilikátok mellett, amint ezt a mikroszkópi vizsgálatok jól mutatták.

Az elvileg feltételezett kristályok közül az üregek belső szabad falán a ráeső fényben végzett mikroszkópi vizsgálatok során meg lehetett figyelni a jól fejlett magnetit kristályokat (17. ábra), a fémfényű csikozott hematit pikkelyeket (18. ábra), valamint az üregek falát sűrűn borító, gyakran azokat kitöltő túalakú, ritkán táblás kristályokat (19. ábra).

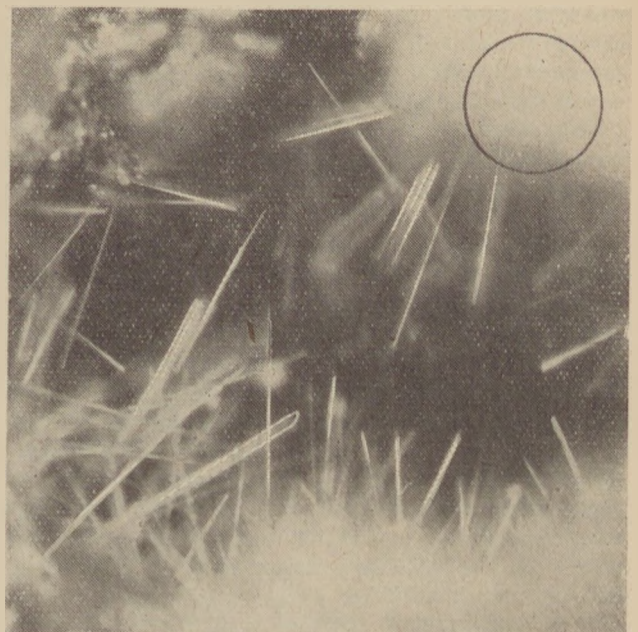
A finom tűkristályok, azbesztszerű rostos sugaras kötegeket néha kuszált, az egész üreget

betöltő halmazokat képeznek nemeszerűen összefonódva. A tűkristályok halványzöld, néha világosbarna színűek, piramisos betetőzésűek. Optikailag a tűk extinkciója ($c \angle \gamma$) kisfokú: $10-15^\circ$, néha párhuzamos. Ez alapon monoklin, illetőleg rombos rendszerűek. Kis méretük miatt nem adtak jó tengelyképet. A tűk extinkció értékei grüneritre — (klino-ferrosilitre) vallanak (35) (20, 21, 22. ábrák).

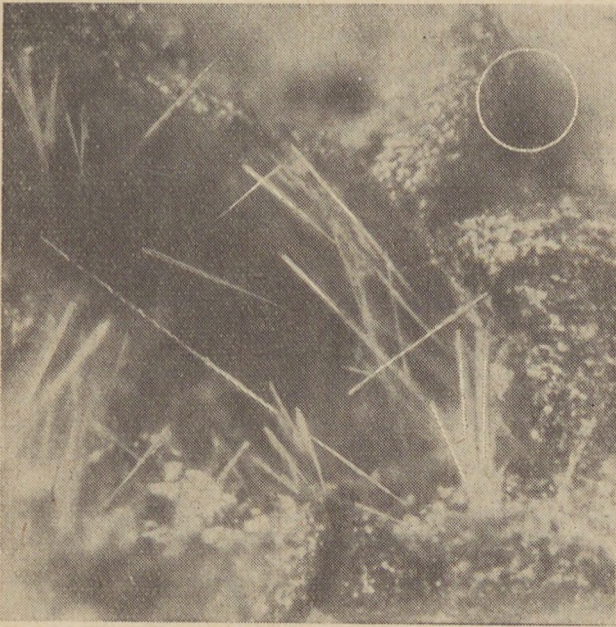
A fent leírt és az ábrákon bemutatott, minden valószínűség szerint — (klino-ferrosilit) — grünerit kristályokat csak törésfelületeken lehetett észlelni, esiszolatokon nem tudtuk rögzíteni. Éppen



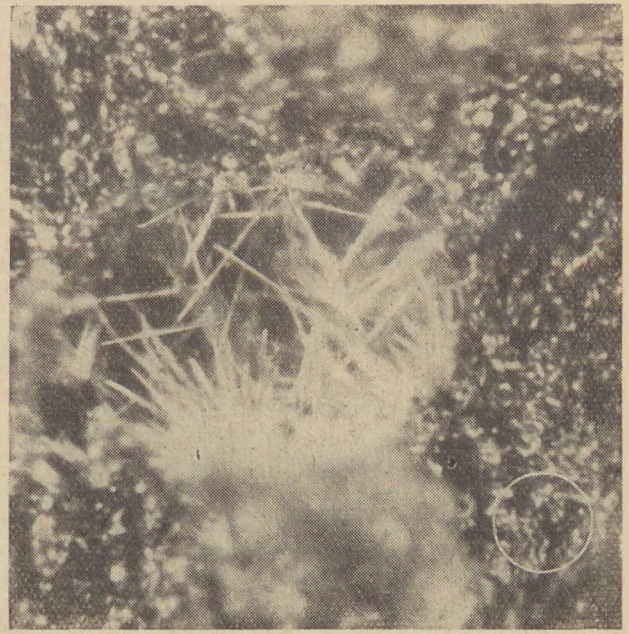
18. ábra. Az olvadék üregeinek belső felületén képződött csikozott hematit pikkelyek.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben



20. ábra. Az olvadék üregeinek belső falán kuszált helyenként sugaras tűkristályok sűrű halmaza.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben



21. ábra. Az üregeket csaknem kitöltő sugaras tűkristályok, helyenként látható finom szálak.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben



22. ábra. Az olvadékokban keletkezett üreget teljesen kitöltő azbesztszerű kuszált halmaz, az előző ábrákon mutatott finom tűszerű kristályokból.
 $\varnothing = 25\mu$. Törésfelület ráeső fényben

ezért a mikroszkópi felvételek készítése az objektívek kis mélységélessége miatt nagy nehézségekbe ütközött, a felvételeken látható é. etlenségek, vattás foltok innen származnak.

A szennyező vasszemcsék helyén keletkezett részben átkristályosodott vasban dús szilikátolvadék, a lehüléskor a beagyazó anyagtól eltérő tágulási együtthatója miatt megrepedezik. A repedések képződésének oka részben az átkristályosodásban is keresendő, mivel a kristályos szilikátok fajsúlya mindig nagyobb mint az olvadéknak, s így kisebb térfogatot foglal el. A keletkezett repedéseken keresztül a szénmonoxidgáz a szemcsék üregekkel teli belsejébe is bejuthat.

A szilikátolvadékoknak a szénmonoxid bomlásra gyakorolt katalizátor hatásáról még kevés adatunk van. Kétségtelen azonban, hogy kaolinba agyazott vasszemcsékből alakult részben átkristályosodott szilikátolvadék, szivacsos szerkezetével, üregeit behálózó finom sugaras kristály halmazával, igen nagy fajlagos felülettel rendelkezik, s így magát az olvadékokat is — mint nagyfelületű szilárd adszorbenst, — kontakt katalizátornak lehet tekinteni, mely a szénmonoxid bomlására pozitív katalitikus hatást fejt ki.

A vasban dús szilikátolvadékból az üregek belső felületén kiváló magnetit és hematit kristályokat azonban, mint kémiaiilag különösen aktív adszorbenst kell tekinteni. Mint említettük, az újonnan képződött fémrácsok, melyek oxidokból való redukcióval jönnek létre, a szénmonoxidot jobban képesek elbontani, nagyobb az aktivitásuk, mint egy stabil fémrácsnak. Az említett kristályokkal kapcsolatban azonban a szénmonoxid elbontásán keresztül a cementit képződés és ezzel egyidejűleg fellépő repesztő hatás is érvényesül.

E rendkívül aktívnek tekinthető olvadék keletkezése éppen a kaolinit ásvány, általában

agyagásványokban dús anyagokban kedvező, amelynek a tűzálló agyagok is.

A hőfok emelésével az égetési idő hosszabbításával a finom tűkristályok mennyisége szemmel láthatóan csökken, valószínűleg a grüneritnek, — (a szintetikus klinoferrosilitnek) — $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ -nek fayalit + SiO_2 -ra történő átalakulása miatt, melyet a természetes klinoferrosilitnél megfigyeltek (29). A szivacsos olvadék, mindinkább az üreg falára húzódik és így a fajlagos felülete csökken, a vas lekötése a beagyazó anyagban is kedvezőbb lehet. Kétségtelen azonban, hogy az olvadékból való kristályos vasvegyületek, oxidok kiválásának a lehetősége mindig fennáll, mivel az olvadék vassal túltelített.

Összefoglalás

Vizsgálatokat végeztünk a kerámiai anyagokban szénmonoxidgázból való szénkiválással és a kivált szén repesztő hatásával kapcsolatosan. A szénmonoxid bomlása és a szénkiválás kontakt katalizissal jön létre. A folyamatra éppen azért, bármely nagy fajlagos felületű kémiaiilag aktív szilárd adszorbens kedvező befolyással lehet. A vassal kapcsolatos szénkiválásnál, mivel a szénmonoxid a vassal azonnal reakcióba lép és cementit képződik, katalizátornak csak a szénkiválásra megfelelő hőmérséklet határok között stabil cementit lehet tekinteni.

A vas cementit átalakulás a vas elemi cellájának térigényéhez képest mintegy 11%-os térfogatnövekedéssel jár, ami ha a szennyező vasszemcsék nagyobb méretűek, repesztőleg hat a kerámiai anyagra. A finom elosztású vasszennyezésnél a repesztő hatás nem tud érvényesülni, a kvarchoz hasonlóan.

Megvizsgáltuk az agyagok szénfelvételét szénmonoxidgázban hőfok, majd időfüggvényében is, az optimálisnak talált 500 C°-nál.

E vizsgálatok során kitűnt, hogy a kerámiai anyagok üregeiben felhalmozódó szén repesztő hatást nem fejt ki, annál is inkább, mivel elméletileg sem lehetséges az üregeket a kivált szénrel tökéletesen kitölteni.

A szénmonoxidból kiváló szén mindig laza szálas szerkezetű halmazokat képez.

A szénmonoxid gáz atmoszférában a repesztő hatás nem minden esetben csökken a vasszilikátok képződésével.

Az agyagokban és kaolinokban az 1000 C° — és az 1250 C° között, a szennyező vasszemcsék a beágyazó anyag hatására, a szénmonoxid bomlására kedvező szivacszerű nagy fajlagos felületű kontakt katalizátornak tekinthető vasban dús szilikátolvadékot képeznek. A vasban dús szilikátolvadékból a cementit képződésére, s így a repesztő hatásra is igen aktív vas ásványok, (magnetit, hematit) válnak ki. Az üregek belsejét sugaras, helyenként azbesztszerűen kuszált halmazokat alkotó tűkristályok töltik ki. E kristályok megjelenése és optikai jellege grüneritre — (szintetikus klino-ferrosilitre) — utal.

A vizsgálatainkhoz használt berendezés, melynek részletes leírását az előzőekben közöltük, az általánosan használt készülékektől, főleg a mintatartóban, alapvetően különbözik.

IRODALOM

1. W., *Baukloh*: Über zerstörende Wirkung von Kohlenoxyd und kohlenoxydhaltigen Gasen. Die chemische Fabrik. 6. 1940. 101—104. old.
2. *Wiborgh*: Versuche über Reducirbarkeit der Eisenerze Stahl und Eisen. 1. 1888. 15—21. old.
3. *M. Mayer* és *J. Jakoby*: III. Über das Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. Journal für Gasbeleuchtung. 52. 1909. 282—286, 305—312. o.
4. *T. Fred*, *E. Rhead* és *V. Wehler*: The Effect of Temperature on the Equilibrium $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Journal of The Chemical Society 97. 1910. 2178—2189. old.
5. *K. Jelínek* és *A. Diethelm*: Über das Generatorgasgleichgewicht bei hohen Drucken. 124. 1922. 203—229. old.
6. *M. O. Boudouard*: Recherches sur les équilibres chimiques. Annales de Chimie et de physique. 24. 1901. 1—53. old.
7. *K. Fischbeck* és *F. Salzer*: Die Änderung der Katalytischen wirksamkeit von Metallen an Umwandlungspunkten. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 41. 1935. 158—169. old.
8. *J. A. Shea*: Treatment of bricks to prevent carbon monoxide disintegration. Blast Furnace and Steel. III. 1951. 333—336. old.
9. *W. Baukloh* és *G. Hieber*: Der Einfluss verschiedener Metalle und Metalloxyde auf die Kohlenoxydspaltung. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 4. 1936. 321—332. old.
10. *K. Pukall*: Zerstörung feuerfester Materialien durch kohlenoxydhaltige Gase. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 22. 1941. 430—443. old.
11. *W. Baukloh* és *F. Jaeger*: Eisenerz-Zermürbung durch Kohlenoxyd. Archiv für das Eisenhüttenwesen. 2. 1939. 65—67. old.
12. *W. Baukloh* és *E. Spetzer*: Einfluss gasförmiger Beimengungen auf der Zerfall von Kohlenoxyd. Archiv für das Eisenhüttenwesen. 5. 1939. 223—226. old.
13. *H. Meyer*: Die Reduktionsgeschwindigkeit von Eisenerzen in strömenden Gasen. Mitteilungen aus der Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung. 10. 1928. 107—116. old.
14. *Erdey Grúz Tibor* és *Schay Géza*: Elméleti Fizikai Kémia II. 1954. 158. old.
15. *S. Hilpert* és *T. Dieckmann*: Zur Kenntnis der Eisencarbide und ihrer katalytischen Wirkung auf die Zersetzung des Kohlenoxyde. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. II. 1915. 1281—1286. old.
16. *W. R. Davis*, *R. J. Slawson* és *G. R. Rigby*: CO attack on firebricks: The Physical State of the Deposited Carbon. Transaction of the British Ceramic Society. 2. 1957. 67. old.
17. *F. Hartmann*: Zerstörungerscheinungen an Hochofenschachtsteinen. Stahl und Eisen. 44. 1932. 1061—1070. old.
18. *K. Hofman*: Zum Reduktionsmechanismus der Eisen im strömenden Gase II. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1925. 715—721. old.
19. *R. Schenck*: Das Gesamtsystem Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. Zeitschrift für anorganische Chemie. 167. 315—328. old.
20. *J. A. Sokolov*: Über Reducirbarkeit der Eisenerze. Stahl und Eisen. 47. 1913. 1947—1948. old.
21. *W. Baukloh* és *H. J. Schilling*: Die Zerstörung feuerfester Baustoffe durch kohlenoxyd und methanhaltige Gase. Tonindustrie Zeitung 55. 1940. 397—398. old.
22. *E. W. Roberts* és *B. E. Vassiliou*: Carbon Deposits from the Thermal Decomposition of Town Gas. Transaction of the British Ceramic Society 2. 1958. 102. old.
23. *R. E. Franklin*: Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbons. Proceedings of the Royal Society. No 1096. 209. A. 1951. 196—218. old.
24. *W. Baukloh* és *B. Edwin*: Der Einfluss von Temperatur und Druck auf den Kohlenoxydzerfall und der Treibwirkung des Kohlenstoffs. Archiv für das Eisenhüttenwesen. 6. 1942. 197—200. old.
25. *E. Voeckel* és *W. Baukloh*: Die Kohlenstoffabscheidung bei der Reduktion von Eisenerzen mit Kohlenoxyd. Stahl und Eisen. 6. 1933. 148. old.
26. *D. W. Hubbard* és *W. J. Rees*: The Dissociation of Carbon Monoxide in contact with refractory Materials. Transaction of the British Ceramic Society 28. 1929. 277—309. old.
27. *G. Reinhardt*: Das Verhalten von Forsterit, Magnesit und Chrommagnetsteinen unter reduzierenden Bedingungen und gegenüber eisenhaltigen Schlacken. Tonindustrie-Zeitung. 1959. 430—441. old.
28. *Cser A.*: CO okozta rombolóhatás samott-téglákban. Épitőanyag 11. 1959. 388—392. old.
29. *W. Eitel*: Physikalische Chemie der Silikate. 1941.
30. *O. Keil* és *A. Damann*: Beitrag zur Kenntnis des Zustandsdiagramms Eisenoxydul und Kieselsäure. Stahl und Eisen. 23. 1925. 890. old.
31. *W. Eitel*: Physikalische Chemie der Silikate. 1929. 311. old.
32. *G. Stein*: Über die Darstellung einiger Silikate. Zeitschrift für anorganische Chemie. 55. 1907. 159. old.
33. A szénelemzéseket végezte Bányászati Kutató Int. Galgóczy Béla
34. A spektrográfiai felvételeket készítette: Ércbányászati Feltáró V. színekp labor. Urhogyi Károlyné
35. A mineralógiai vizsgálatokat végezte: Dr. Lengyel Endre
36. A közölt mikroszkópi felvételek a szerző felvételei

Duma György: Újabb vizsgálatok a kerámiai anyagokban történő szénkiválással kapcsolatban.

A szénmonoxid gázzal kapcsolatos romboló hatását nem a kerámiai üregekben felhalmozódó szén, hanem a vas-cementit átalakulás okozza, mely számottevő térfogatnövekedéssel jár. A finomelosztásban levő vasszennyezés esetén éppen ezért a repesztő hatás nem érvényesülhet.

A durva vasszennyézést tartalmazó agyagokban és kaolinokban már alacsony hőmérsékleten, 1000—1250 °C között, a szénmonoxid bomlására kedvező nagy fajlagos felületű kontakt katalizátornak tekinthető vasban dús szilikátolvadékok alakulnak ki. Az olvadékból a cementit képződésére és így a repesztő hatásra is igen aktív vas ásványok válnak ki. Az üregek belsejét sugaras, helyenként azbesztszerűen kuszált halmazokat alkotó tűkristályok töltik ki. E kristályok megjelenése és jellege szintetikus grüneritre (klino-ferrosilitre) utal.

Дьердь Дума: ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ УГЛЕРОДА В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ.

Разрушение керамических изделий под действием окиси углерода обусловлено не выделением углерода, а перерождение железно-цемент, которое сопровождается значительными изменениями объема. Именно поэтому тонкораспределенные включения железистых соединений не приводят к растрескиванию изделий.

В глинах и каолинах уже при низких температурах между 1000—1250 г., которые благоприятны для распада окиси углерода, образуются насыщенные железом силикатные расплавы, которые можно рассматривать как контактные катализаторы с развитой удельной поверхностью. Из расплава выделяются железистые минералы, склонные к образованию

цементита, и следовательно к растрескиванию. Внутренность пор заполняют радиально расположенные местами спутанные, как у асбеста иглообразные кристаллы. Выделение и характер этих кристаллов указывает на синтетический грюнерит (клиноферросилит).

Georg Duma: Neuere Untersuchungen bezüglich der Kohlenausscheidung in keramischen Massen.

Die zerstörende Wirkung des CO-Gases ist nicht die Folge der Kohlenstoffausscheidung in den keramischen Materialien, sondern viel mehr die Folge der Eisen-Zementitumwandlung, die mit einer bedeutenden Volumenvergrößerung verbunden ist. Im Falle feinverteilter Eisenverbindungen die zerstörende Wirkung nicht zur Geltung.

In den Kaolinen und Tonen, welche grobkörnige Eisenverbindungen enthalten, bilden sich bereits bei niedrigen Temperaturen — zwischen 1000—1250 °C — für die Kohlenoxydspaltung sehr günstige, eisenreiche Silikatschmelzen, die grosse spezifische Oberfläche haben, und darum als Katalysator wirken. Aus den Schmelzen scheiden sich für die Zementitbildung und so auch für die zerstörende Wirkung sehr aktive Eisenminerale aus. Die Hohlräume sind mit nadelartigen, strahlenartigen Kristallen ausgefüllt, die stellenweise asbestförmige Aggregate bilden. Die Eigenart und die Erscheinung der Kristalle weist auf Grünerit (Klino-Ferrosilit) hin.

Építőipari anyagok szabványai

Az építési anyagokra vonatkozó szabványokat összegyűjtve 1958-ban adta ki a Magyar Szabványügyi Hivatal. Az eltelt három év alatt a szóban forgó szabványokban annyi változás állott be, hogy indokoltnak mutatkozott a gyűjtemény újabb kiadása. Ezek a változások röviden alábbiakban foglalhatók össze.

Az előző II. kiadás 140 szabványt foglalt össze; a most megjelent két kötetből álló III. kiadás 164 szabványt tartalmaz, amiből 31 szabvány az előző kiadásban nem szerepelt, mert azóta készült és lépett hatályba. Hét szabványt időközben a Hivatal hatálytalanított vagy más szabványba olvasztotta be. Még ennél is nagyobb változást jelent azonban, hogy az előző gyűjteményben szereplő szabványok közül 38 terjedelmes szabvány oly gyökeres átdolgozáson esett át, ami a szabvány teljes módosítását jelenti és ami kb. a gyűjtemény féltérjedelmének megváltoztatásával egyértelmű.

A szabványgyűjtemény beosztása megfelel a már jól bevált csoportosításnak:

Falazási anyagok
Kötőanyagok
Beton- és habaresz
Tetőfedő- és nedvességszigetelő anyagok
Hő- és hangszigetelő anyagok
Burkolóanyagok
Kövek, műkövek
Faanyagok- és azok korhadása ellen védő szerek

Azbesztcement-termékek

Üveg

Kőagyag- és betoncsövek

Fémek

Nád- és nádtermékek

Építőanyagok térfogatsúlya

Építési anyagok és szerkezetek tűzállósági foka és tűzállósági értékelése.

Említésre méltó, hogy a gyűjtemény néhány szabványtervezetet is tartalmaz, tehát olyan szövege, amelyet ez ideig még nem nyilvánítottak szabvánnyá, de a gyakorlat szempontjából oly nagy jelentőségűek, hogy azokat a gyűjteményből kihagyni nem lehetett. Erről a gyűjtemény bevezetője is megemlékezik.

Ezek a következők:

MSZ 556 Kőagyagesövek. Körszelvényű egyes kőagyageső

557— Íveső

558— Elágazócsövek

559— Általános előírások

4720 A betonok minőségi követelményei és minősítésk

7069 Modultégla

15450/1—12 lap Betoncsövek.

A gyűjtemény a szabványokat teljes terjedelemben, minden rövidítés nélkül közli.

Beszerezhető a Szabványboltban (Bp. V. Szt. István-tér 4.); a két kötet ára: 139.— Ft.

Kalciumoxid, kalciumhidroxid és kalciumkarbonát kölcsönhatása savanyú oxidokkal és agyagásványokkal különböző hőmérsékleten

BUTT, Ju. M., és TIMASEV, V. V.

A portlandcement nyerskeverék égetésénél a hő jelentős része a kalciumkarbonát bomlására használódik fel, amelynek a keverékben levő mennyisége eléri a 75—80%-ot. A CaCO_3 dekarbonizációja energiaigényes folyamat, amely a klinkerégető kemencékben viszonylag lassan megy végbe s ezáltal korlátozza a klinker zsugorodásának sebességét is az égetési övezetben. Az elmondottak figyelembevételével több kutató javasolta, hogy a portlandcement nyerskeverékekben a CaCO_3 -ot CaO -dal helyettesítsék oly módon, hogy a mészkövet előzetesen égessék ki, ezáltal a nyersanyag-előkészítési övezetben csökkenni kell a hővesztésnek és növekedni kell a forgókemencék teljesítményének. E művelettel azonban megnövekedtek a karbonátkomponens előégetésének költségei és nem volt teljesen világos, milyen jellegű a nyerskeverék reakcióképességének változása.

Munkánk célja volt: megvizsgálni a különbözőképpen hőkezelt CaO reakcióképességének változását SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , és különböző agyagásványok kölcsönhatása mellett, 1200—1600° hőmérséklettartományban. A CaO hasonló hőkezelésen megy keresztül a nyers keverékek közönséges égetése folyamán is, amikor a 700—900° hőmérsékleten jelentkező kalciumoxid az égetési hőmérséklet 1450—1500°-ra történő emelésénél fokozatosan reagál, s egy része szabad, nem asszimilálódott állapotban marad (1—3). Összehasonlítás céljából megvizsgáltuk a CaO oltása során képződött $\text{Ca}(\text{OH})_2$, valamint a kiindulási CaCO_3 reakcióképességét is.

1. A kiindulási anyagok jellemzése és az alkalmazott vizsgálati módszer ismertetése

Kiindulási anyagként CaCO_3 -ot, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ot, CaO -ot, SiO_2 -ot, Al_2O_3 -ot, Fe_2O_3 -ot, továbbá különböző agyagásványokat, agyagokat és mészkőfeleleteket használtunk.

Megvizsgáltunk öt CaO * csoportot, amelyeket CaCO_3 -ból és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból nyertünk 800, 1200 és 1400° hőmérsékleten. A vegyületeket minden esetben 5 órán keresztül maximális égetési hőmérsékleten tartottuk, amellyel biztosítottuk a teljes bomlást még 800°-on is (ezen a hőmérsékleten csupán a kalciumhidroxidot égettük ki).

A szilíciumdioxidot amorf kovasav, valamint

* A továbbiakban az egyes CaO mintákat az alábbi jelölésekkel láttuk el:

$\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 800}$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből 800°-on nyert kalciumoxid
 $\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből 1200°-on nyert kalciumoxid
 $\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1400}$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből 1400°-on nyert kalciumoxid
 $\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1200}$ — CaCO_3 -ból 1200°-on nyert kalciumoxid
 $\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1400}$ — CaCO_3 -ból 1400°-on nyert kalciumoxid

természetes és tisztított volszki homok formájában, az Al_2O_3 -ot és az Fe_2O_3 -ot viszont kémiaiilag előállított alakban használtuk fel. A természetes agyagásványokat a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának ásványtani múzeumától kaptuk. A komponensek többségének kémiai összetételét az 1. és 4. táblázat adja meg.

A CaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 komponenseket, az agyagásványokat, agyagokat és mészköveket 3000 cm^2/g fajlagos felületűre őröltük; a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és Fe_2O_3 természetes diszperzitása viszont 7000—8000 cm^2/g volt. A komponenseket — számított mennyiségben — (az ásványok szintéziséhez C_3S -t, C_2S -t, C_3A -t, C_4AF -t, $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ -t és C_6AF_2 -t vagy klinkereket használva) achát mozsárban 30 percen át folyékony közegben kevertük. A nem hidratálódó termékeknél desztillált vizet, a CaO -os keverékeknél pedig 100%-os alkoholt használtunk. Az égetés szilikemencében platinatégelyekben, 1100—1600 C° hőmérsékleten történt úgy, hogy a mintákat az előzetesen már adott hőmérsékletűre hevített kemencébe helyeztük be (gyors égetés); és itt tartottuk őket a legnagyobb égetési hőmérsékleten 3 órán keresztül. A hűtést levegőn végeztük. Meghatároztuk az égetett keverékek szabad mésztartalmát, az izittási veszteséget s tanulmányoztuk az ásványok kristályosodásának jellegét.

2. A mészkomponensek és a kovasav kölcsönhatása

Az összesült darabok szabad mésztartalmának meghatározási eredményei, amelyet a 2. táblázat ismertet, arról tanúskodnak, hogy a CaCO_3 és a különböző kovasavas komponensek, valamint a különböző CaO minták és az amorf kovasav közötti kölcsönhatás sebessége különböző.

A kisbázikuságú (C_2S) és a nagybázikuságú (C_3S) keverékekben a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a legaktívabb komponens. Még a különböző kovasavas komponensekkel való kölcsönhatás esetén is a kalciumhidroxid komponens nagyobb reakcióképességet mutat a CaCO_3 komponensnél. A vizsgálati adatok között különös figyelmet érdemel az a tény, hogy a természetes, sőt a tisztított homokkal készített keverékek reakcióképessége lényegesen nagyobb az amorf kovasavas keverékek reakcióképességénél. E két rendszer egyes keverékei esetében a szabad mész mennyisége 50—100%-os, sőt ennél nagyobb eltérést is mutat. Lehetséges, hogy a homok reakcióképességének fokozódásához hozzájárul a szennyeződésként jelenlevő Al_2O_3 és Fe_2O_3 , kétségtelen azonban, hogy döntő szerepet játszott a homokkal készült minták nagymérvű tömörsége, amely elősegítette a szilárdfázisú reakciók intenzív lefolyását. Az amorf kovasavval készített nagydiszperzitású keverékből előállítható, laza szerkezetű minták a nagyfokú porozitás következtében lassabban zsugorodnak. Ez a körülmény lehe-

A kiindulási komponensek kémiai összetétele (o/o)

1. táblázat

A komponens neve	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Izzítási veszteség
CaCO ₃	0,05	0,02	0,01	55,40	0,94	0,08	43,50
Ca(OH) ₂	0,07	0,03	0,02	73,84	0,66	0,02	25,36
CaOCaCO ₃	0,09	0,03	0,02	98,06	1,66	0,14	—
CaOCa(OH) ₂	0,09	0,04	0,03	98,94	0,88	0,02	—
Amorf kovásvav	92,93	0,04	0,03	0,11	—	0,01	6,88
Természetes homok ..	97,15	0,35	2,09	0,07	0,06	0,25	0,02
Tisztított homok	99,00	0,10	0,27	0,10	0,30	0,12	0,11
Al ₂ O ₃	0,15	99,06	0,03	0,01	—	0,22	0,53
Fe ₂ O ₃	0,14	0,02	99,20	0,30	—	0,04	0,30

tővé teszi egy fontos gyakorlati következtetés levonását : nem szükséges a nyersanyagok nagyon finom őrlésére törekedni ; sokkal célszerűbb az egyes elegykomponensek optimális diszperzitásának kialakítása.

Az amorf kovásvav és a CaO különböző fajtáinak keverékeiből azonos égetési viszonyok között

előállított minták külső alakra alig tértek el egymástól. Az 1100—1400° hőmérséklettartományban végzett égetés után a minták igen kis szilárdsággal rendelkeznek és lehűtéskor teljesen elporladnak 1500° hőmérsékletnél a minták tömörebbé válnak és széleik megolvadnak ; porladás csak igen csekély mértékben figyelhető meg.

Szabad mésztartalom (o/o) a zsurított mészsilikát termékekben

2. táblázat

Mészkomponens	Savanyú komponens	Ásvány	Hőmérséklet, fok					
			1100	1200	1300	1400	1500	1600
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaCO ₃	Természetes homok Tisztított homok Amorf kovásvav	C ₂ S	21,87	13,57	0,87	0,16	0,03	0,05
		C ₃ S	28,10	16,20	12,25	0,55	0,06	0,17
		C ₂ S	36,57	32,46	20,60	11,36	0,25	0,12
			C ₃ S	62,17	62,04	56,11	51,87	23,54
Ca(OH) ₂	Természetes homok Tisztított homok Amorf kovásvav	C ₂ S	15,49	7,25	0,09	0,07	0,12	0,26
		C ₃ S	31,05	9,68	5,12	0,17	0,05	0,24
		C ₂ S	18,94	18,34	7,19	3,79	0,21	0,14
			C ₃ S	60,68	58,87	55,39	49,40	22,61
CaOCaCO ₃ 1200°	Amorf kovásvav	C ₂ S	39,73	38,13	26,10	14,18	0,80	0,47
		C ₃ S	63,47	62,97	60,29	52,40	23,70	17,43
CaOCaCO ₃ 1400°	Amorf kovásvav	C ₂ S	40,79	39,95	27,76	15,39	2,20	0,71
		C ₃ S	66,53	64,05	63,65	58,02	25,77	17,46
CaOCa(OH) ₂ 800°	Amorf kovásvav	C ₂ S	29,92	22,29	20,69	12,01	0,50	0,26
		C ₃ S	61,38	59,20	57,31	50,18	—	—
CaOCa(OH) ₂ 1200°	Amorf kovásvav	C ₂ S	33,10	26,73	21,89	13,50	0,73	0,32
		C ₃ S	61,67	60,95	59,12	51,91	—	—
CaOCa(OH) ₂ 1400°	Amorf kovásvav	C ₂ S	33,79	29,74	21,90	14,17	1,19	0,21
		C ₃ S	61,98	61,45	59,22	51,92	—	—

A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből nyert kalciumoxid aktivitása az előéletési hőmérséklet növelésekor viszonylag csekély mértékben változik meg. Mindazonáltal a 800° -on égetett kalciumoxid aktívabban lép kölcsönhatásba a SiO_2 -dal (ez különösen az 1300° nál alacsonyabb keverékeletési hőmérsékleteknél jelentős), mint az egyazon kiindulási termékből, de nagyobb hőmérsékleten nyert CaO . Ennek megfelelően az 1200° -on nyert CaO reakcióképessége nagyobb, mint az 1400° -on égetett CaO reakcióképessége.

A mész asszimilálódásának kinetikájából kifolyólag a CaCO_3 -nak különböző hőmérsékleten történt égetésével előállított CaO keverékekben is hasonló összefüggés tapasztalható; először, az 1200° -on égetett kalciumoxid aktívabb, mint az 1400° -on égetett CaO , másodsor, a mész asszimilálódása a kétféle CaO -ból nyert keverékben lassabban megy végbe, mint a CaCO_3 -os, valamint a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -os keverékekben.

A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből nyert kalciumoxid minden esetben aktívabban lép kölcsönhatásba a SiO_2 -dal, mint a CaCO_3 -ból ugyanazon hőmérsékleten nyert kalciumoxid. Az 1400 — 1600° hőmérséklettartományban, amikor a mész asszimilációjának sebessége már igen magas érték, az egyes CaO -félék reakcióképessége kiegyenlítődik.

A petrográfiai vizsgálat a különböző minták szerkezetében semmiféle különlegességet nem mutatott ki.

3. *Kölcsönhatás a mészkomponensek, valamint az alumíniumoxid és vasoxid között*

A kísérleteket az alábbi összetételű keverékekkel végeztük: C_3A , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, C_4AF , C_6AF_2 . A zsugorított termékekben a szabad mész meghatározásának eredményeit a 3. táblázat mutatja.

A különböző hőmérsékleteken égetett, zsugorított termékek szabad mésztartalmának meghatározásánál nyert értékek alapján az alábbi sorrendben rendezhetők el a kísérletnél felhasznált mészkomponensek, az Al_2O_3 -dal és az Fe_2O_3 -dal való kölcsönhatásuk aktivitásának növekedése alapján:



A jelölt sorrend gyakorlatilag érvényes az összes vizsgált hőmérséklettartományban, 1300° feletti hőmérsékleten azonban a különböző mészkomponensek reakcióképessége kiegyenlítődik.

Azokban a keverékekben, amelyek egyidejűleg Al_2O_3 -ot és Fe_2O_3 -ot tartalmaznak, a hidroxidcsoportba tartozó ásványok — a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és $\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$ — nagy reakcióképessége tapasztalható; ez a nagy diszperzitásfokú vasoxid hatással magyarázható, amely az ugyanolyan diszperzitású mészkomponensekkel eléggé aktív keveréket alkot.

A kalciumalumíniumferrit kristályok képződése már 900° hőmérsékleten megfigyelhető; a hőmérséklet növekedésével a kristályok megnövekszenek s 1400° -on elérik a $100 \mu\text{-t}$.

4. *A mészkomponensek és a különböző agyagásványok kölcsönhatása*

A keverékeket megfelelő agyagásványból és mészkomponensből állítottuk össze 1 : 2 arányban (33,3% agyagásvány és 66,7% mészkomponens izzított anyagra átszámítva). A vermikulit-, biotit- és klorit alapú keverékek mésztartalmának meghatározásánál figyelembe vettük, hogy a keverékekhez adott mézsmennyiség meghaladja azt az értéket, amelyet a savanyú oxidok tényleges

3. táblázat
Szabadmésztartalom (%) a mész-tímföld- és vastartalmú, zsugorított termékekben

Ásvány	Mészkomponens	Hőmérséklet, fok				
		900	1100	1200	1300	1400
C_3A	CaCO_3	47,97	46,15	34,15	22,17	9,13
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	44,64	36,92	23,54	15,00	6,54
	$\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$	49,20	34,61	23,61	14,41	6,52
	$\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1200}$	57,40	49,84	39,55	24,22	11,08
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	CaCO_3	35,67	19,08	17,38	6,43	Nincs
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	22,14	6,23	5,57	4,50	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$	23,78	13,85	7,29	5,00	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1200}$	36,05	23,07	18,33	9,65	Nincs
C_4AF	CaCO_3	29,93	19,56	14,99	4,11	Nincs
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	20,09	7,86	7,33	1,92	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$	27,96	7,84	6,88	1,79	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1200}$	31,98	19,07	15,32	4,33	Nincs
C_6AF_2	CaCO_3	27,47	16,63	6,52	0,98	Nincs
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	21,32	6,85	6,52	0,33	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{Ca}(\text{OH})_2, 1200}$	23,00	7,82	6,26	3,26	Nincs
	$\text{CaO}_{\text{CaCO}_3, 1200}$	27,88	16,14	7,17	3,87	Nincs

5. táblázat

Szabad mésztartalom (%) a különböző agyag- és mészásványokból összeállított keverékekben

Sor- szám	Agyagásványok	CaO						Ca(OH) ₂						CaCO ₃						
		400°	800°	1000°	1200°	1300°	1400°	1500°	600°	800°	1000°	1200°	1300°	1400°	1500°	1000°	1200°	1300°	1400°	1500°
1.	Montmorillonit ..	46,18	36,19	34,19	18,22	12,86	4,86	5,24	39,02	37,17	27,85	11,30	1,79	0,24	nincs	31,08	18,87	6,66	0,66	nyomok
2.	Nontronit	54,46	53,20	37,02	22,30	27,48	13,24	10,19	40,15	40,27	22,06	15,88	14,35	10,69	8,52	31,63	30,24	24,97	15,65	9,71
3.	Kaolinit	63,48	68,93	36,63	14,64	5,93	nyomok	nyomok	46,65	50,28	25,26	8,63	1,63	0,38	nincs	22,47	18,87	6,66	1,66	0,27
4.	Nakrit	53,78	54,33	22,33	21,11	14,35	2,83	nincs	30,78	24,27	16,26	12,20	3,36	0,87	nincs	27,42	21,09	11,65	5,27	0,10
5.	Halloysit	46,59	38,96	35,74	16,94	12,86	11,79	9,51	13,04	35,52	33,85	21,09	2,22	0,16	nyomok	43,29	24,42	9,99	3,6	3,33
6.	Vermikulit	53,46	49,29	31,44	26,35	22,63	17,82	-15,89	38,79	42,00	21,83	19,59	15,98	10,99	10,62	24,11	23,23	20,17	15,34	14,46
7.	Biotit	49,66	52,70	21,96	21,89	25,20	15,94	18,18	33,58	38,48	27,63	19,87	15,03	8,41	7,75	25,34	19,87	17,76	10,26	9,86
8.	Muszkovit	—	62,11	53,11	22,80	22,01	10,30	6,16	43,40	—	40,25	22,17	8,21	6,57	3,60	43,56	31,63	17,76	7,77	4,16
9.	Klorit	—	—	37,57	22,17	20,01	12,91	15,71	35,95	38,63	27,42	19,56	10,43	9,75	8,49	28,68	23,02	17,73	12,45	11,01
10.	Pirofillit	63,25	60,17	38,81	19,52	13,98	13,87	10,14	25,25	56,61	34,96	9,99	7,77	2,22	nyomok	46,89	24,69	12,76	7,77	0,83
11.	Monotermit	58,18	48,11	30,41	14,67	12,92	7,55	5,25	18,87	47,17	27,75	18,87	7,77	0,1	nyomok	31,91	21,09	12,76	2,49	nyomok

az ásvány stabilitása megnövekszik, kémiai aktivitása pedig csökken. Így például a nontronit — amely helyettesített montmorillonit — (az ionok egy részét a montmorillonit rácspan Fe és Na ionok helyettesítik) kölcsönhatása CaO-dal kisebb aktivitású a nem helyettesített montmorillonitnál.

A 800—1000° hőmérséklettartományban az agyagásványok megoszlása reakcióképesség szempontjából bizonyos mértékben megváltozik. A kaolinsoportba tartozó ásványok és a monotermit aktivitása megnő. Legkevesebb szabad meszet a biotit- és nakritalapú zsugorodott termékek, legtöbbit pedig a muszkovit- és pirofillitalapú zsugorodott termékek tartalmaznak. Az ásványoknál a reakcióképességek eltéréseinek oka az, hogy az ásványok a megadott hőmérsékleteken különböző mértékben esnek szét szabad oxidokra. 1200° hőmérsékleten az agyagásványok reakcióképessége bizonyos mértékben kiegyenlítődik, a hőmérséklet további emelkedésével azonban a rendszerekben újból nagy eltérések jelentkeznek, amelyeket a különböző összetételű keverékekben végbemenő klinkerképződés jellegzetességei idéznek elő. Alkálionok (Na, K) és Mg kationok jelenléte különböző összetételű komplex vegyületek (K₂O · 23CaO · 12SiO₂, Na₂O · 8CaO · 3Al₂O₃ stb.) képződését eredményezi, amelyek nehezen bomlanak, sőt megnehezítik a C₃A és C₃S képződését. Ez az oka annak, hogy 1500° hőmérsékleten éppen a csillámból, kloritból és nontronitból álló keverékekben lehetett megfigyelni nagyobb mennyiségű, nem asszimilálódott meszet.

Meg kell jegyezni, hogy a nagydiszperzitású montmorillonit és a halloysit csupán 400—800° hőmérsékleten tér el a többi ásványtól nagyobb mennyiségű szabad mésztartalmával. Az égetési hőmérséklet növelésével a mész kötésének intenzitása a nagydiszperzitású keverékekben csökken, ez lehetővé teszi a nagykristályos kaolinit-, nakrit- és monotermitalapú keverékekben a mészasszimiláció fokának növekedését. A halloysitalapú keverékekben még 1500°-on is meg lehetett figyelni körülbelül 10% szabad meszet. Nagydiszperzitású keverékekben a mészkötés aktivitáscsökkenésének oka — mint azt már megfigyeltük az amorf kovassal végzett kísérletek folyamán — a minták nagy porozitása.

Abban az esetben, amikor a nagydiszperzitású Ca(OH)₂ a mészkomponens, az ugyanolyan diszperzitású halloysit és montmorillonit reakcióképessége növekszik és így ezek keverékére 1500° hőmérsékleten a teljes mészasszimiláció jellemző. Durvaszemcsés CaCO₃ alkalmazása esetén azoknak a nyerskeverékeknek a zsugorodóképessége rosszabb, amelyek finomdiszperzitású ásványokkal (montmorillonitos és halloysitos keverékek), vagy pedig durvább diszperzitású anyagokkal (kaolinitos, monotermites, pirofillites keverékek) készültek. Általában az agyagásványok eloszlása reakcióképesség szempontjából azonos marad, függetlenül a mészkomponens típusától; a mészkomponens változása esetén az adott hőmérsékleten csupán az egyik vagy másik agyagásvány által asszimilált CaO-mennyiség változik. A legnagyobb reak-

6. táblázat

A különböző agyagásványok felhasználásával készített és különböző hőmérsékleten égetett klinkerek (TT = 0,90 ; HM = 2) szabad mésztartalma

Sor- szám	A nyerskeverék összetétele, %				Szabad mésztartalom, %				
	agyagásvány	CaCO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	1200	1300	1350	1400	1500
1.	16,6 montmorillonit	76,0	4,8	2,6	24,80	20,08	5,47	0	10,2
2.	10,1 halloysit	77,1	9,4	3,4	21,71	10,45	12,19	0,86	0,93
3.	10,5 kaolinit	78,0	8,2	3,3	25,17	24,30	10,49	0	0,12
4.	17,2 monotermit	76,0	5,4	1,4	21,21	20,61	16,59	0,42	0,82
5.	11,7	77,3	8,2	2,8	34,44	—	—	0,89	1,01

cióképeséggel rendelkező mészkomponens a Ca(OH)₂. A CaCO₃ bomlási hőmérsékleténél nagyobb hőmérsékleten (>1000°) a CaCO₃ alapú keverékekben a mész asszimilációja intenzívebb, mint a kalciumoxid alapú keverékekben, tekintet nélkül arra, hogy az utóbbi keverékekben a mész nagy része már alacsony hőmérsékleten asszimilálódik. Ily módon ugyanúgy, mint a tiszta oxidok esetében, az agyagásványokkal való reakció során a kísérletekhez felhasznált mészkomponensek aktivitásuk szerint az alábbi sorrendben helyezkednek el: Ca(OH)₂ > CaCO₃ > CaO CaCO₃ 1200-ból. Az agyagásványokra reakcióképességük változásának alapján nem lehet sorrendet felállítani, mivel ezeknek az anyagoknak aktivitását több tényező határozza meg. Megjegyezhetjük azonban, hogy legtöbb esetben a halloysit, a montmorillonit és a biotit köti le legintenzívebben a meszet. Aktivitás szempontjából ezekhez az ásványokhoz közeláll a kaolinit és a monotermit.

5. Kölcsönhatás az agyagásványok és a portland cement nyerskeverék CaO, SiO₂ és Fe₂O₃ tartalma között

A nyerskeverékek összeállítása egy agyagásvány, valamint CaO, SiO₂ és Fe₂O₃ felhasználásával történt, olyan mennyiségben, amely biztosítja az alábbi modulusértékekkel rendelkező klinker előállítását: TT = 0,90 ; HM = 2,00. A nyerskeverékek ásványi összetételét, továbbá a különböző hőmérsékleten égetett termékekben levő szabad mész meghatározásának eredményeit a 6. táblázat ismerteti.

A fenti adatok arról tanúskodnak, hogy a kiindulási agyagásványok szerkezete a többkomponensű nyerskeverékekben is jelentősen befolyásolja az ásványképződési folyamat sebességét. Ténylegesen mindazok az ásványok, amelyek a kettős rendszerekben nagy aktivitást mutattak (5. táblázat), ugyanolyan reakcióképességűnek mutatkoztak a négyes szerkezetekben is (6. táblázat). Másrészt a kis aktivitású pirofillitalapú keverékekben nagyobb szabadmész tartalmat figyeltünk meg. A különböző agyagásványok felhasználásával készített négykomponensű keverékek reakcióképességében mutatkozó eltérések természetesen nagyobbak is lehettek volna, ha a

keverékekben az egyes komponensek aránya állandó lett volna.

Az ásványképződési reakciók a négykomponensű keverékekben ugyanúgy, mint a kettős keverékekben, körülbelül 1400°-on fejeződnek be, bár a keverékek mésztelítettségi foka elég magas (0,90). Az ásványképződési folyamatoknak ilyen gyors lejátszódása, amely viszonylag alacsony hőmérsékleten is bekövetkezik, arról tanúskodik, hogy a különböző keverékekben egyik vagy másik ásvány képződésének, mint kémiai reakciónak a sebessége igen nagy és nem tudja korlátozni a klinkerzsugorodás folyamatát. Keverékekben a mész megkötésének folyamata csupán amiatt lassulhat le, hogy bennük olyan vegyületek vannak, amelyeknek bomlása csak lassan és magas hőmérsékleten következik be (például földpátok, klorit stb.). Az ásványoknak oxidokká történt szétesése után a rendszer reakcióképessége fokozódik és magas hőmérsékleten a kötött mész mennyisége szempontjából megközelíti a többi, aktívabb rendszert. A klinkerégetés meggyorsítása érdekében tehát a legegyszerűbb összetételű nyersanyag biztosítására kell törekedni, amely viszonylag alacsony hőmérsékleten oxidokká tud szétesni. Mivel a nyerskeverékek összeállításának ez a módja gyakorlatilag nehezen valósítható meg, a nyersanyagot minden esetben gondosan kell tanulmányozni, hogy figyelembe tudjuk venni a benne levő, nehezen bomló anyagokat és ki tudjuk zárni azokat a portlandcement nyerskeverékek összetételéből. Sok cementüzemben csak a fenti elvek foganatosítása útján nyílik lehetőség a klinkerégetés fokozására, mivel nincs szükség arra, hogy az anyagot huzamosabb ideig tartsák a zsugorító övezetben, amíg az összes szabad mész asszimilálódik, amelynek egy része egyébként nem tudott volna asszimilálódni a keverékből hiányzó, szabad állapotú, megfelelő savas oxidok miatt.

Minél intenzívebben és minél alacsonyabb hőmérsékleten bomlik az agyagásvány kristályrácsa, annál kedvezőbben játszódna le az alit-kristályok kialakulási és növekedési folyamatai. A szabad oxidokból történő szintézis esetében az új fázis kristálymaga azonnal felveszi a rá jellemző formát; a még fel nem bomlott kristályrács közreműködésével összetett vegyület képződésekor az új fázis kristályainak meg kell kettőzniük az

új fázis egyes komponenseinek szerkezetét (a Ca^{2+} ionoknak a szilíciumdioxid- és egyéb komponensek szemcsetömegébe való diffúziójánál), ami által forma és szerkezet szempontjából egyaránt bonyolult belit- és alitkristályok képződnek.

6. Kölcsönhatás a természetes agyagok és a mészkőkomponensek között

A nyerskeverékeket a podolszki és dzsegutinszki lelőhelyekről nyert montmorillonitagyagok felhasználásával készítettük el. Mészkőkomponensként kémiailag tiszta CaCO_3 -ot, aprókristályos kurgan-tjubinszki mészkövet és valamivel nagyobb kristályú dzsegutinszki mészkövet használtunk. A nyerskeverékek jellemzői: $\text{TT} = 0,90$; $\text{HM} = 2,0$. A mintákat $1200\text{--}1500^\circ$ -on égettük. A zsugorodott termékek szabad mésztartalmának meghatározása során nyert eredményeket a 7. táblázat adja meg.

A podolszki lelőhely agyagára — szemben a dzsegutinszki agyaggal — magasabb montmorillonittartalom és nagyobb diszperzitásfok jellemző, ami lehetővé teszi, hogy a felhasználásával készített keverékek intenzívebben zsugorodjanak. A kurgan-tjubinszki mészkő aprókristályos jellege ugyancsak valamivel nagyobb reakcióképességet biztosít, mint a durvakristályú dzsegutinszki mészkő. Az a tény, hogy a nyerskeverékek reakcióképességére lényeges hatást gyakorol a különböző, elenyésző (rendszerint figyelmen kívül hagyott) mennyiségű szennyeződés jelenléte, elég világosan tükröződik a kémiailag tiszta kalciumkarbonát példáján: a CaCO_3 felhasználásával készült, zsugorodott termékekben mindenféle hőmérsékleten nagy szabadmésztartalom mutatkozott. Az idegen anyag jelenléte elősegíti a természetes mészkő bomlásának megkezdődését alacsonyabb hőmérsékleten — szemben a tiszta CaCO_3 -tal — s ennek eredményeként ezekben a keverékekben alacsonyabb hőmérsékleten az asszimilálódott CaO mennyisége magasabb. A hőmérséklet emelkedésének mértékében a rendszerek CaCO_3 -tal való reakcióképessége megnő és 1350° -on az asszimilálódott mészmennyisége szempontjából túlszárnyalják az összes többi rendszert, valószínűleg azért, mert a természetes anyagokból álló keverékekben — mint már említettük — nehezen bomló vegyületek lehetnek jelen, amelyek a meszet csupán viszonylag magas hőmérsékleten végbemenő bomlásuk után tudják lekötni.

7. Az eredmények kiértékelése

a) A CaCO_3 és a Ca(OH)_2 reakcióképessége

A fentnevezett komponensek különböző reakcióképességének okát felépítésükben és diszperzításukban kereshetjük. A CaCO_3 átlagos részecske mérete $40\text{--}70\ \mu$, a Ca(OH)_2 -é pedig $25\text{--}40\ \mu$. Ugyanakkor, amíg egy CaCO_3 részecske tömör egykristály vagy annak kis darabja, addig egy Ca(OH)_2 részecske laza felépítésű, apró ($1\text{--}2\ \mu$ és ennél kisebb) kalciumhidroxid kristályokból álló konglomerátum. Azok az apró kristályok, amelyek a teljes térfogat szempontjából valamely egykristállal egyenlőek, nagy mennyiségű lazán kötött csücs- és élatomot tartalmaznak; ezek az atomok alacsonyabb hőmérsékleten szakadnak le a kristályvázról, mint a középső atomok és intenzív részecskeáramlást idéznek elő, amely a szilárdfázisú reakciók lejátszódásához szükséges. Ilyen alapon az aprókristályos Ca(OH)_2 nagyobb reakcióképessége természetesnek tekinthető.

A Ca(OH)_2 -os keverékekben a mész intenzívebb kötését előidéző másik ok az, hogy a Ca(OH)_2 alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, mint a CaCO_3 , amelynek következtében nem lesznek egyenlőek a reakciók lefolyásának körülményei. A Ca(OH)_2 -os keverékekben a mész jelentékeny része már $700\text{--}900^\circ$ -on asszimilálódik, ugyanakkor a CaCO_3 ezen a hőmérsékleten éppen csak bomlani kezd.

b) A különböző CaO minták reakcióképessége

Az alacsony hőmérsékleten égetett kalciumoxid nagymérvű reakcióképességére magyarázatot ad a nagy diszperzitásfok, a részecskék kis sűrűsége, valamint a kristályrács nagyfokú hibássága. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a komponens nagy diszperzitása, amely a keverékrészecskék érintkezési pontjain a reakciók gyors lejátszódását biztosítja, a minta nem kielégítő tömörsége esetén elősegíti a porozitás növekedését, ami magában véve csökkenti a szilárdfázisú reakció sebességét, ugyanakkor a már előzetesen elért jó hatásfokot is. Ez utóbbi körülményt a különböző anyagok reakcióképességének összehasonlításánál figyelembe kell venni; ez a körülmény idézi elő, ugyanis minden valószínűség szerint azt, hogy a Ca(OH)_2 -ből nyert különböző CaO minták aktivitás szempontjából közel állnak egymáshoz. A magasabb hőmérsékleten nyert kalciumoxid átkristályosodik, kristályrácsa az izotermikus hőmér-

7. táblázat

A természetes agyagok és mészkövek felhasználásával készült klinkerek ($\text{TT} = 0,90$; $\text{HM} = 2,0$) szabadmész tartalma

Nyerskeverék összetétele		1200	1300	1350	1400	1500
agyag	mészkő					
Podolszki	CaCO_3	16,61	11,61	1,71	Nincs	0,36
	Dzsegutinszki	11,13	10,31	3,74	Nincs	0,99
	Kurgan-tjubinszki	—	9,81	4,55	Nincs	0,99
Dzsegutinszki	CaCO_3	22,72	21,84	1,39	Nincs	0,69
	Dzsegutinszki	19,04	15,29	5,59	Nincs	0,85
	Kurgan-tjubinszki	18,44	12,39	5,91	3,47	0,89

séklettartományban az olvadásponttól (2620°) viszonylag távoli hőmérsékleten kiegyenlítődik, az egyes szerkezeti defektusok kiküszöbölődnek és ez a részecskék reakcióképességének csökkenését eredményezi. Az eredeti állapotú $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és a belőle különböző égetési hőmérsékleten nyert CaO reakcióképességének összehasonlítása azt mutatja, hogy a kiindulási vegyületeknek bármilyen előégetése csökkenti annak aktivitását. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -os keverékben a mész kötésének nagy sebességét még az is előidézi, hogy a kalciumhidroxid bomlásának pillanatában kiváló CaO aprókristályos jellegű, rácsfelépítési defektusai vannak, vagyis rendelkezik mindazon előnyökkel, amelyek a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból 800° -on való előégetés útján nyert CaO -ra jellemzők, de ezek az előnyök még jobban kihangsúlyozódnak.

Az a tény, hogy a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból nyert CaO aktívabb, mint a CaCO_3 -ból ugyanazon hőmérsékleten nyert CaO , ugyancsak annak a következménye, hogy a kalciumoxid e két csoportjának felépítése eltérő. Míg a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bomlásánál képződő kalciumoxid aprókristályos szerkezetű, addig CaCO_3 -ból nyert CaO részecskék, a karbonát kezdeti durvakristályos jellege következtében is, jóval nagyobb méretűek és ez meghatározza azok csökkent reakcióképességét. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból nyert CaO minták említett előnye nem küszöböli ki a túlégetést, (figyelembe véve, hogy a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 500° hőmérsékleten bomlik), amely az egyes CaO mintáknál 300 , 700 és 900° , ugyanakkor a CaCO_3 -ból nyert CaO minták túlégetése (900° -tól számítva) csupán 300 és 500° . A CaO intenzív átkristályosodási folyamata 1200° felett kezdődik, ezzel függ össze az a körülmény, hogy ha a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból nyert CaO minták azonos viszonyok közé kerülnek, a CaCO_3 -ból nyert CaO mintákkal, „túlégetésük” különböző mértékű lesz. Ebben az esetben ezek a minták megtartják fentebb ismertetett előnyeiket s reakcióképesség szempontjából túl is szárnyalják a CaCO_3 -ból nyert CaO -ot.

e) A savas komponensek reakcióképessége

A savas komponensek reakcióképességének értékelésénél elsősorban két tényezőnek, a szerkezetnek és a diszperzitásfoknak a hatását kell figyelembe venni.

Mint már említettük, igen nagy diszperzitásfokú — amorf — kovasav használatával olyan keveréket kaptunk, melyeknek aktivitása alacsony volt. Az ilyen keverékekben az ásványképződési folyamat reakciósebességének csökkenése az égetésnél alkalmazott minták nagymérvű porozitásának következménye.

Ezzel szemben az aprószemesítés Fe_2O_3 (fajlagos felület 7000 — $80000 \text{ cm}^2/\text{g}$) igen jó összetételnek mutatkozott az ugyanolyan nagy diszperzitású $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal és a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ból nyert CaO -dal s ez határozta meg a felhasználásukkal készült keverékek nagy reakcióképességét.

A komponensek diszperzítésének megváltoztatásával lehetőség nyílt a portlandcement keverékek reakcióképességének szabályozására megállapított határok között. Itt figyelembe kell

venni, hogy az egyik komponens gondos felaprítása akkor lesz hatásos, ha a másik bázikus oxid diszperzitása ugyanolyan nagyfokú lesz. A diszperzitás növelésének azonban van egy határa, amelyen túl a keverékek reakcióképessége alig növekszik, sőt, abban az esetben, ha a keverékek tömörsége nem kielégítő, kifejezetten csökken. Mivel forgókemencében történő égetésnél a nyerskeverékek csupán jelentéktelen tömörítésnek vannak kitéve (a maszsa átgördülésénél), az anyag rendkívül finom őrlése (1 — 10μ -nál kisebb méretű szemcsék) a klinkerképződési folyamatok lassulását eredményezheti. Legcélszerűbb, ha a komponensek csak egy részét (25 — 30%) őrljük ilyen méretűre; a komponensek többi része lehet bizonyos mértékig durvább diszperzitású. A komponensek durva frakcióinak 80 — 100μ -nál nem nagyobb méretű részecskékből kell állniuk; a részecskék méretének a megjelölt határon túl történő növelése azt eredményezi, hogy az ásványképződési reakciók tökéletlenül játszódnak le az iparban elfogadott égetési időn belül.

d) Az agyagásványok reakcióképessége

A természetes agyagásványok felépítésük, kémiai összetételük, diszperzitásuk, hőállóságuk, külső alakjuk, a cserekationok mennyisége és több más olyan tulajdonság szempontjából, amelyek lényeges hatást gyakorolnak mésszel való kölcsönhatásuk aktivitására, eltérnek egymástól.

Az agyagos anyag nagy diszperzitása kedvezően hat a mészkötés kémiai reakciójának sebességére; a minták eközben növekvő porozitása azonban csökkenti a nyerhető hatásfokot. Ezért, míg a montmorillonit és a halloysit, nagy diszperzitása következtében intenzíven leköti a meszet, addig a továbbiakban a minták nagymérvű porozitása következtében e folyamat sebessége alábbhagy. Más szóval, diszperzitás szempontjából az agyagásványokkal szemben ugyanazokat a követelményeket lehet támasztani, mint amelyeket a kovasavas komponensekre vonatkozóan az előzőekben ismertettünk. Finoman diszpergált $\text{Ca}(\text{OH})_2$ használata lehetővé teszi, hogy az ugyanolyan nagy diszpergáltágú agyagásványokkal nagyobb reakcióképességű keverékeket nyerjünk; durvakristályos CaCO_3 és CaO alkalmazása viszont a keverék reakcióképességének csökkenését eredményezi. Az anyagok durvakristályos mivolta ugyancsak kedvezőtlenül hat az agyagásványok, az agyagok és a mészkövek reakcióképességére.

Következtetések

1. E munka során megvizsgált mészkomponensek közül a sziliceum-dioxidos, alumínium-oxidos és vastartalmú anyagokkal legaktívabban a kalciumhidroxid, legkevésbé aktívan pedig a CaCO_3 -ból magas hőmérsékleten nyert kalciumoxid lép kölcsönhatásba az égetés folyamán. Általában a CaCO_3 -nak és a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -nak előzetesen CaO -dá történő égetése következtében az SiO_2 , Al_2O_3 és Fe_2O_3 tartalmú nyerskeverékek reakcióképessége csökken.

2. A mészköveknek CaO -dá történő előégetésekor, amelyet a kalciumoxidnak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dá

való oltása követ, a mészkomponens reakcióképessége növekszik. A mészkomponens ilyen előkészítésének gyakorlati célszerűségét azonban az illető folyamatok műszaki-gazdasági mutatóiból kiindulva kell eldönteni.

3. Arra kell törekedni, hogy a nyerskeverék egyes komponensei bizonyos optimális diszperzitással rendelkezzenek. Az egyik komponens nagy őrlésfinomsága kedvezőtlenül hat az anyag zsugorodási sebességére. Az összes komponens rendkívül nagy őrlésfinomsága ugyancsak kedvezőtlenül hat a mézasszimiláció sebességére.

4. 1200—1300 C°-ig terjedő hőmérsékleteken legnagyobb reakcióképességgel a montmorillonit,

a halloysit és a biotit, legkisebvel pedig a pirofillit és a muszkovit rendelkezik. A hőmérséklet további emelésekor a különböző agyagásványok reakcióképessége kiegyenlítődik.

5. Klinkerelőállításnál gyors égetésre kell törekedni, mivel lassú égetésnél a CaO átkristályosodik, mely folyamat az ásványképződés (aluminátok, alumíniumferritek és kalciumszilikátok képződése) sebességét csökkenti.

IRODALOM

1. *Asztrceva, A. M.*: Kötőanyagok köztana. 1959.
2. *Eigen, N.*: Tonindustrie Zeitung, 1956. No. 19—20. p: 334—338.
3. *Timasev, V. V.*: Trudü MHTI im. Mendeleeva, 24., 1957. 69.

Pályázati felhívás

A Magyar Elektrotechnikai Egyesület Villamos Hőtechnikai Bizottsága pályázatot hirdet

villamos hőtechnikai tárgyú tanulmányra.

A pályázat célja olyan tanulmányok összegyűjtése, amelyek alkalmasak arra, hogy azokat a MEE Villamos Hőtechnikai Bizottsága a Nemzetközi Villamos Hőtechnikai Unió (UIE) 1963. évben tartandó nemzetközi kongresszusára kiküldhesse. A tanulmánynak — a kongresszus egyes szekcióinak megfelelően — a következő témakörök egyikébe kell vágnia:

- I. Vas és acélipar.
Elektrokómia, elektrometallurgia, öntészet stb.
- II. Üvegipar, kerámiaipar, szinteranyagok.
- III. Fémek hőkezelése.
Hegesztés, forrasztás.
- IV. Nem fémes anyagok hőkezelése.
Műanyag-, fa-, textil-, kémiai- és gyógyszeranyagok.
- V. A villamos hő felhasználásának gazdaságossági kérdései. A villamos hő felhasználásának befolyása az energiatermelésre és elosztásra. A villamosenergia és egyéb energiahordozók gazdaságos felhasználása stb.
- VI. Tudományos kérdések, mérések, számítások stb. kutatások.
- VII. Különböző mérések, mint:
nomenklatura, szabványosítás, biztonság és egyéb előírások, dokumentáció, laboratóriumok stb.

A tanulmány megfelelő magas szinten foglalkozzon a kiválasztott témával, tükrözze az eddigi magyarországi fejlődést és mutasson rá a jövő fejlődés lehetőségeire is.

A pályázat nyilvános, azon bárki részt vehet. A pályaműveket „Villamos Hőtechnikai Pályázat” feliratú lepecsételt borítékban

1962. március 31. déli 12 óráig

kell a MEE. Bp. V. Szabadság tér 17. földszint 3—7. alatti helyiségében a Titkárságra benyújtani, ill. a fenti időpontig a fenti címre feladni. A késve benyújtott, ill. postára adott dolgozatokat a Bíráló Bizottság felbontatlanul kizárja a pályázatból. A pályaműveket magyar, német, angol, vagy francia nyelven lehet elkészíteni, az elfogadott pályázatoknak a konferencia nyelvére való lefordításáról az Egyesület gondoskodik.

Díjazás:

I. díj	3000 Ft
II. díj	2000 Ft
III. díj	1000 Ft

A Bíráló Bizottságnak jogában van a díjakat több dolgozatra összevonva, vagy megosztva kiadni. A díjazott dolgozatokon felül a Bíráló Bizottság javasolhatja egyes dolgozatoknak a „Villamososság” c. lap „Villamos Hőtechnikai Bizottság közleményei” rovatban való közzétételét is, amiért a rendeletekben megszabott honorárium jár.

Bíráló Bizottság

A pályázatokat a Magyar Elektrotechnikai Egyesület Villamos Hőtechnikai Bizottsága által az érdekeltektársegyesületek részvételével delegált bizottság

1962. május 31-ig

bírálja el, és az eredményt a „Villamososság” legközelebbi számában és a MEE hírdetótábláján közli. A Bizottság döntése végleges.

A pályázat titkos. A dolgozatokat lezárt borítékban kell benyújtani, amelyben — lezárt jelzés nélküli borítékban — el kell helyezni a pályázó nevét és lakcímét. A pályázatot és annak mellékletét sem jellegével, sem egyéb megjelöléssel ellátni nem szabad.

A Magyar Elektrotechnikai Egyesület
Villamos Hőtechnikai Bizottsága

Nagytömörségű bázikus tűzállótéglák gyártása

Dr. SÖVEGJÁRTÓ JÁNOS

A tűzállótéglák minőségével, illetőleg tűzállótégla falazatok ipari kemencék legkülönbözőbb beépítési helyein mutatott tartósságával kapcsolatos kutatások az elmúlt években legtöbbször azt állapították meg, hogy ezek a falazatok kémiai behatások következtében használnak el. A romboló folyamat rendszeren úgy játszódik le, hogy a munkatérben, vagy tűztérben a metallurgiai vagy égési folyamat során képződő salakok, olvadékok a tűzállótéglák pórusain át ezekbe behatolnak és így kezdik meg romboló hatásukat. Ezt a folyamatot a romboló ágenseknek legjobban ellenálló nyersanyagok helyes megválasztásával, a téglák gyártása közben megfelelő technológiai rendszabályok betartásával eredményesen kiséltethetjük. A cél ugyanis rendszeren az, hogy minél tömörebb téglákat gyártsunk, hogy azok finom póruscsatornáiba a különböző viszkozitású olvadékok minél nehezebben tudjanak behatolni. Ez a minél nagyobb tömörség rendszeren fontosabb szerepet játszik, mint a régebben döntő fontosságúnak tartott kémiai összetétel százalékos arányszámai. Ezt mutatják pl. Halm [1] vizsgálati eredményei, aki az acélöntő üsttéglák tartósságának előre való kiszámítására felállított képletét sok száz kísérlet alapján állította fel és abban tudvalevőleg csak fizikai ismérvek szerepelnek, mint

a nyitott pórusok mennyisége.....	P_o
a térfogatsúly	D_a
a levegőáteresztőképesség	P
a nyomószilárdság	R
az utózugorodás, ill. utónövekedés	V

vagyis egytől egyig olyan ismérvek, amelyek a tömörséget határozzák meg, vagyis az a képlet azt mondja, hogy a korróziós ellenállás

$$I = 2 \left(\frac{P_o}{D_a} + 100 p \right) + \frac{10\,000}{2R} \pm 2V$$

Halm e képletét ugyan az acélöntő üsttéglák tartóssági tapasztalatai alapján állította fel, de az megfelelő értelmezéssel egyéb olvadékokkal érintkező samottéglák tartósságára is alkalmazható.

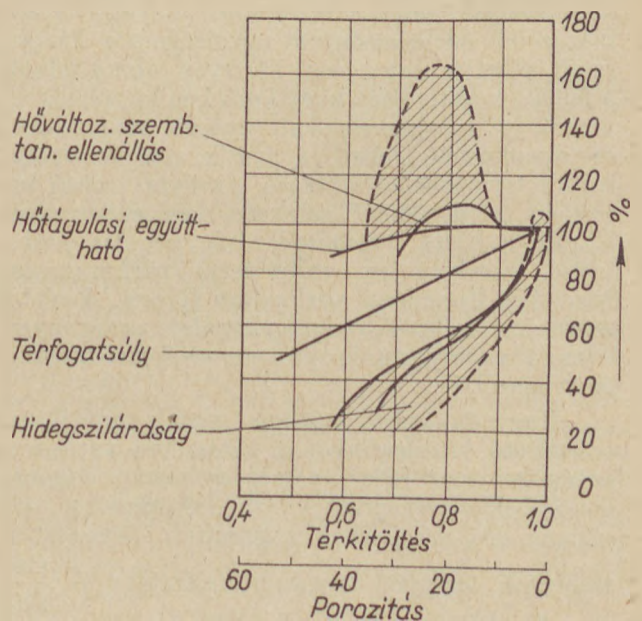
Kitajgorodszki [2] ezeket a gondolatokat átültette az üveggyári szilikatéglagyártás technológiájára, hiszen az üvegolvasztó kemencékben is nagyviszkozitású olvadékok rombolják a szilikatéglákat. A nagytömörségű szilikatéglák ezen a területen is behozták jobb tartósságukat. A bázikus téglák vonalán is sokféle folynak kísérletek nagytömörségű termékek gyártására. Ilyen minőségnek kell tekinteni pl. a Panarin-féle [3] periklászspinell téglákat, amelyek a klasszikus gyártású magnezitkrómtéglák 22% látszólagos porozitásával szemben 13,5% porozitásúak, szilárdságuk 250 kg/cm² helyett 450 kg/cm² és mártinkemencékben egyes esetekben 100%-kal nagyobb tartósságot mutatnak, mint a klasszikus gyártású magnezitkrómtéglák.

Tudjuk, hogy a nagy tömörség elérésének egyik feltétele a maximális térkitöltés biztosítása. Az elméleti gömbalakú szemcsék optimális térkitöltési törvényszerűségei csak korlátozottan érvényesek a mi szilikátkohászati viszonyainkra, a Fuller-féle betonkeverékre épített görbe a Litzow-féle változatban használható a mi örleményeinkre. A szovjet tapasztalatokból átvett és az adalékanyagok finom frakciójának együttörlési technológiája szintén lényegesen előbbre vitte a klasszikusnál nagyobb tömörségek elérését.

A tűzállótéglák belső szerkezeti felépítését fizikai szempontból három alkotóelemből képzelhetjük el, kristályos képződményekből, olvadékokból és pórusokból. Ezeknek nagysága és térbeli elhelyezése döntően befolyásolja a termék egyes fizikai tulajdonságait és így a téglák tömörségét is. A kémiailag homogén termék fizikai tulajdonságai is erősen eltérnek attól függően, hogy pórusmentes egykristállal vagy egy kristályhalmazzal állunk szemben, amelyeknek jelentős porozitása van. Szemléltetően mutatja ezeket a különbségeket a G. F. Hüttig által vázolt diagram [4].

A diagram szerint a klasszikus gyártású termékek 20–25% porozitása esetén a termék szilárdsága kb. 50%-kal csökkenhet, míg annak hőváltozásokkal szemben tanúsított ellenállóképessége kb. 50%-kal emelkedhet.

Saját kísérleteinknél olyan szintermagneziteségeket használtunk, amelyek az elérhető legnagyobb tömörségre voltak kiégetve, hogy ezzel is csökkentjük a végtermék porozitását. Egy előző munkánkban rázóberendezésen részleteiben vizsgáltuk a két és három szemcsefrakcióra osztott örlemények optimális tömörségét és annak tapasztalatait érvényesítettük fenti kísérleteinknél is.



1. ábra. Tűzállótéglák fizikai tulajdonságainak változása a porozitás (terkitöltés) függvényében

A nyílt pórusok mennyiségi meghatározása a vízfelvétel megállapításával követhető a legelőnyösebben. Kísérleteinknél ezt az utat választottuk mi is, már csak azért is, mert ez a legegyszerűbb módja a meghatározásnak.

Azt tapasztaltuk, hogy a lisztartalom növelése erősen csökkenti a porozitást. Mivel jól reprodukálható szemcseösszetételre törekedtünk, a lisztartalomnál a 60 μ -os szemcsefrakciót, a szemcsézetnél pedig a 0,5—2,0 mm-est választottuk a középfrakció elhagyásával, mivel ennek a szemcsefrakciónak különböző őrlempéken közel állandó az összetétele, bár a mennyisége változó és az üzemi gyakorlatban, szemben az egyéb eljárásokkal a legegyszerűbben hajtható végre.

Úgy találtuk, hogy bázikus tégláknál kártyásodás veszélye nélkül, üzembiztosan 50%—60 μ -os szemcsefrakció adagolható a keverékbe, bár a laboratóriumi mintákon a szemcserészesedés kihatásának teljes megismerésére a kísérleti keverékeket 70%-os szemcserészesedési határig folytattuk.

Külföldi kutatók közleményei szerint a lisztartalom maximuma 45%-ig mehet, de az említett esetekben a közép szemcse mennyisége a 10%-ot nem haladhatja meg [5, 6].

Ezt a szemcsearányt állítottuk be mi is, de azzal a változattal, hogy a közép szemcsét teljesen elhagytuk. Tömörégi okokból kívánatos lenne a lisztartalom további növelése, de annak sajnos határt szab az úgynevezett kártyásodási veszély.

A tömörség növelésének egy újabb kedvelt módja felületaktív anyagok alkalmazása. A samottgyártmányoknál jó eredményeket biztosító nagy C-atomú zsírsavak bázikus tégláknál sokkal kevésbé hatásosak. Egyéb felületaktív anyagok alkalmazásával jelenleg folytatunk kísérleteket, amelyekről egy későbbi alkalommal fogunk beszámolni. Soksamottos termékeknél kísérleteinket jó eredménnyel lezártuk és összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy a felületaktív anyagok alkalmazásával az őrlemények sajtolásánál a kártyászerű rétegek egymáson könnyen elmozdulnak, a felületek aktiválása következtében kismértékben anizotróp tulajdonságokat nyerve rendeződnek és ilyenformán lehetővé teszik nagytömörségű sajtolt termékek előállítását. Az ilyen típusú termékek „rendeződött” szerkezetüket szépen szemléltetik a hideg nyomószilárdságvizsgálat próbatestei, amelyek az erőhatással párhuzamosan bazalthoz hasonlóan, oszloposan törnek. A téglák szövetének mikroszkopikus vizsgálata pedig egyenletes és szabályos mikropórusos szerkezet kialakulását igazolja.

Nagytömörségű bázikus téglák gyártására vonatkozó kísérleteinket a klasszikus vasdús és az úgynevezett fehér vasszegény szintermagnezit minőségekkel végeztük. Vasdús szinternek a csehszlovák eredetű jolsvai magnezitet választottuk, amelynek előnyös ásványi felépítése és $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ aránya jó eredmények elérését engedte remélni. A fehér magnezitek közül az USA-ból származó

tengervizi, görögországi és jugoszláv eredetű szintermagneziteket használtunk.

A csehszlovák eredetű szinter, tekintettel annak gyenge kiegészítő fokára, először alagút-kemencében 1600 C°-on kiégettük, és pedig mindjárt a fent említett 0,2—2,5 mm szemcsefrakciót. A finomfrakciót a kísérletekhez használt albán krómércel és 0,5% szulfitszennylúggal együtt őröltük golyósmalomban 60 μ szemcsenagyság alá. Az őrlemények nedvesítése a szokásos módon 3—4%-os vízadagolással történt. A próbatesteket lekevert őrleményekből 1500 kg/cm² fajlagos nyomással hidraulikus préseken sajtoltuk le. Azoknak kiégetését a szokásos kb. 60 C°-os meleglevéllel történt szárítás után SK 26-on Mendheim rendszerű üzemi alagút-kemencében végeztük. A különböző összetételű keverékek közül a

40%	jolsvai 0,5—2,5 mm szemcse
30%	jolsvai 60 μ finomságú liszt
30%	albán krómércelisz
4%	nedvesség

vált be a legjobban. Az így legyártott késztermék fizikai ismérvei az alábbiak voltak :

Térfogatsúly.....	2,82 g/ml
Vízfelvőképesség	6,65%
Látszólagos porozitás....	17,85%
Nyomószilárdság	238 kg/cm ²
Lágyulás kezdete Ta ...	1600 kg/cm ²

A téglák vegyi összetétele a közismert : 87% MgO, 1,5% SiO₂ és 3,2% CaO tartalommal.

Az ezzel a technológiával készített kb. 4 t-nyi kísérleti téglamennyiséget egy olajtüzelésű SM kemence hátsó falába építettük be a csapolónyílás fölé, ahol a szokásos építési módnál a kemence beállításakor mély bemaródások szoktak mutatkozni. A kemence leállításánál ez alkalommal viszont a kísérleti téglák átlagban 20 mm-es vastagságban kiálltak a környező falfelületből.

Az amerikai szintetikus, fehér magnezit összetétele az alábbi volt :

Izz. veszt.	0,17%
SiO ₂	2,00%
Al ₂ O ₃	0,26%
Fe ₂ O ₃	0,14%
CaO	1,58%
MgO	95,85%
Térfogatsúly.....	3,26 g/ml

A kísérleti gyártásnál az alábbi keverés arány adta a legjobb eredményeket :

17%	magnezitszemcse 0,5—2 mm
30%	magnezitolisz — 60 μ alatt
53%	albán krómércszemcse 0—3 mm

A gyártás technológiája azonos volt a vasdús magnezittel végzett kísérleteknél alkalmazottal azzal a különbséggel, hogy a kísérleti mennyiség felét alagút-kemencében 1600 C°-on, a másik felét

pedig 1700 C°-on kamrás kemencében égettük ki. A kapott késztermék ismérvei az alábbiak voltak :

	1600 C°-os égetésnél	1700 C°-os égetésnél
Térfogatsúly	2,71 g/ml	2,78 g/ml
Vízfelvétel	7,43%	6,41%
Látsz. por.	20,14%	17,82%
Nyomószilárdság . . .	540 kg/cm ²	270 kg/cm ²

A beépítési eredmények SM kemencében kb. 30%-kal jobb tartóssági eredményeket mutatnak a szokványos technológiával gyártott termékekkel szemben.

A görögországi magnezit Euböa-szigetéről származott és összetétele az alábbi volt :

Izz. veszt.	0,16%
SiO ₂	2,11%
Al ₂ O ₃	0,85%
Fe ₂ O ₃	0,77%
CaO	1,42%
MgO	94,69%

Az olajtüzelésű kísérleti forgókemencében égetett szinter térfogatsúlya csak a 2,769 g/ml értéket érte el, mert a zsugorító övezet ebben a kísérleti kemencében csak kb. 1200 mm volt és így a zsugorítás időtartama túl rövid volt a megkívánt nagyobb szemesetömörség eléréséhez. A szinter kis térfogatsúlya miatt a nyersérc kiégetését megismételtük propán-bután tüzelésű Wisstra-kemencében 1700 C°-on, de megfelelő tűzkitartással és 3,30 g/ml térfogatsúlyt értünk el. A Wisstra-kemence viszonylag kis hasznos tere miatt nagyüzemi beépítésre alkalmas mennyiséget nem tudtuk termelni, hanem csak 50 mm átmérőjű és magasságú próbahengereket, amelyeket a már előbb leírt technológiával gyártottunk és ugyan-csak Wisstra-kemencében égettünk 1700 C°-on. A legújabb tulajdonságokat mutató termék keverési aránya az alábbi volt :

50% magnezitszemese 0,5—2 mm
50% magnezitliszt —60 μ
5% telített MgSO ₄ oldat

A próbahengerek fizikai jellemzői pedig

Térfogatsúly	2,85 g/ml
Vízfelvétel	6,36%
Látszólagos porozitás . . .	18,13%
Nyomószilárdság	540 kg/cm ²

A jugoszláv magnezit a Gales-i előfordulásból származott, összetétele

Izz. veszt.	0,12
SiO ₂	2,00
Al ₂ O ₃	1,20
Fe ₂ O ₃	0,30
CaO	3,52
MgO	92,65
Térfogatsúly	3,00

A legjobban bevált keverék a
30% magnezit 0,5—2 mm
70% magnezitliszt —60 μ
0,5% szulfitszennylűg
4% víz

volt. A szintert 1700 C°-os hőmérsékleten Wisstra-kemencében égettük. Annak térfogatsúlya 3,1 g/ml volt. A szintert a fent leírt technológiával dolgoztuk fel és a kapott próbahengerek ismérvei az alábbiak voltak :

Térfogatsúly	2,97 g/ml
Vízfelvétel	4,85%
Látszólagos porozitás . . .	14,40%
Nyomószilárdság	800 kg/cm ²

Miután a Wisstra-kemencében gyártható mennyiség túl kicsi volt, gyakorlati beépítést SM kemencében nem eszközölthettünk, de a termék minőségére a fenti számokból is lehet következtetni.

A nagytömörségű bázikus téglák gyártásával és kohászati kemencékbe való beépítésével kapcsolatban végzett kísérleteink vázlatos ismertetése meggyőzően igazolja, hogy érdemes ezen az úton haladni, érdemes a finomórlés nagyobb költségét, a nagyobb sajtolási nyomás nagyobb energia-költségét, nagyobb karbantartási költséget, a magasabb égetési hőfok nagyobb költségét vállalni, bár a tűzállótéglagyárak önköltsége ilyen termékek gyártásánál lényegesen emelkedik, mert nemzetgazdasági szinten megtérül a nagyobb ráfordítás, hiszen a kohászati kemencékben elérhető kb. 30%-kal nagyobb falazati tartósság azt messze-mennyően kiegyenlíti és indokolja.

IRODALOM

- (1) L. Halm, Bull. de la Soc. Française de Céramique, 1956. X—XII. füzet. L'indice de qualité des briques de poche et sa signification.
- (2) Kitaigorodszki, Ogneupory, 1953. 1. szám.
- (3) Panarin, Periklasz-spinelltéglá, Ogneupory 1958. 11. szám 481. oldal.
- (4) G. F. Hüttig: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie. Ztschft. f. Angew. Chemie 1952. S. 45/54.
- (5) W. F. Ford és W. J. Rees: Trans. Brit. Cer. Soc. 1947. 290. old.
- (6) Chesters: Steelplant Refractories 1957. 151. old.

Dr. Sövegjártó János: Nagytömörségű bázikus tűzállótéglák gyártása.

Tűzállótéglák tömörségének fontosságával, azok üzemi tartósságával kapcsolatban az elmúlt években fokozottan foglalkoztak, mert kitűnt, hogy sok esetben az lényegesen fontosabb, mint pl. a kémiai összetétel addig döntőnek tartott egyes százalékos arányszámai.

Ezen felismerés fontossága acélöntő üsttéglnél Halm vizsgálataival, majd Workmann kísérleteivel meggyőzően beigazolást nyert. Mások a vizsgálatokat kiterjesztették a cementgyári és üvegipari kemencék tűzállóanyagaira, Kainarski pedig a szilikátotéglák tömörségi kérdéseivel foglalkozott és ott is érvényesnek találta a tömörség döntő fontosságát. A mi vizsgálataink erre a területre vonatkoznak. Megállapítottuk, hogy jó eredmények elérésének elengedhetetlen feltétele:

1. egyenletesen és tökéletesen agyonőgött szintermagnezitek alkalmazása,

2. a sajtolásra kerülő órleményekben a szokásosnál nagyobb % arányú finomfrakció biztosítása és a szemcseösszetétel állandó és gondos ellenőrzése,

3. felületaktiváló adalékok használata a sajtolásnál,

4. a sajtolási nyomás növelése 1500 kg/cm^2 fajlagos nyomásig,

5. az égetési hőmérséklet növelése 1700 C° -ra vagy még a fölé.

Шевегярто Я.: ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КИРПИЧЕЙ БОЛЬШОЙ ПЛОТНОСТИ.

В прошедшие годы в большой мере занимались изучением значительности плотности огнеупорных кирпичей и их производственной устойчивости, так как оказалось, что во многих случаях вышеупомянутые факторы являются более важными, чем например отдельные процентные соотношения химического состава, являющиеся до настоящего времени решающими.

Значительность плотности у кирпичей для сталеплавильных котлов убедительно доказана опытами Галм-а и исследованиями Воркманна. Другие авторы свои исследования расширили на огнеупорные материалы для печей цементных заводов и стекольной промышленности. Кайнарский занимался вопросами плотности силикатных кирпичей и установил значительность этого фактора и в этом случае. Проведенные нами опыты относятся к этой области. Мы установили, что для получения хороших результатов необходимым является сохранение следующих условий:

1. Применение равномерно и хорошо обожженного синтермагнезита.

2. Обеспечение большего процентного соотношения мелких фракций (0,06 мм) в размоле материала, предназначенного для прессования. Кроме того постоянный и тщательный контроль за гранулометрическим составом зерен.

3. Использование поверхностно-активных добавок при прессовке.

4. Увеличение прессового давления до 1500 кг/cm^2 удельного давления.

5. Увеличение температуры обжига до 1700 C° даже и выше.

Dr. János Sövegjártó: Die Erzeugung von hochdichten basischen feuerfesten Steinen.

In den vergangenen Jahren haben sich mehrere Forscher mit der Bedeutung der Dichtigkeit feuerfester Steine und der Auswirkung derselben auf die Haltbarkeit beschäftigt, da es sich erwiesen hat, dass sie in vielen Fällen entscheidender ist als die bisnun als gewichtig betrachteten prozentuellen Verhältniszahlen der chemischen Analyse.

Die Richtigkeit dieser Auffassung bewiesen die Untersuchungen von Palm an Stahlwerks—Pfannenstein und später die von Workmann schlagkräftig. Aenliche Untersuchungen führten andere Forscher an Zementbrennöfen und Glasschmelzöfen durch und Kainarski übertrug diese Gedankengänge auf die Silikatseine, wo er auch die entscheidende Bedeutung der Dichte bestätigt fand. Auch bei den basischen Steinen wurde die Wichtigkeit der Frage z. B. von Panarin, Smutny, usw. erkannt. Auch unsere Forschungsarbeiten beziehen sich auf dieses Gebiet.

Dabei haben wir festgestellt, dass zur Erreichung obigen Zieles die Erfüllung nachstehender Bedingungen unerlässlich ist:

1. Verarbeitung von gleichmässig überaus scharf gebrannter Sinter.

2. Die Verarbeitung von Pressmassen mit erhöhtem Feinkornanteil ($> 0,06 \text{ mm}$), bei ständiger scharfer Kontrolle des gesamten Kornaufbaus.

3. Die Anwendung oberflächenaktiver Zuschläge zur Pressmasse.

4. Erhöhung des Pressdruckes bis 1500 kg/cm^2 spez. Druck.

5. Erhöhung der Brenntemperatur bis 1700 C° , oder darüber.

A Műszaki Könyvkiadó hirdetések felvesz az alábbi díjszabás szerint:

Egészoldalas hirdetés ára 1440,— Ft

Féloldalas hirdetés ára 720,— „

3. vagy 4. borítékoldalon az egész oldal 1872,— „

3. „ 4. „ a fél oldal... 936,— „

HIRDESSEN AZ

É P Í T Ő A N Y A G B A N

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 22

Telefon: 113-450

Befizetéseket az MNB 46 egyszámlára kérjük

Cementhelyettesítő anyagok felhasználása habarcskészítéshez

SZILÁGYI ISTVÁN

Javított mészhabarcsokban a cement helyettesítése cementpótló anyagokkal hosszú múltra tekinthet vissza. Már az ókori római építkezéseknél is találkozunk a trasszal. Hazánkban is évtizedek óta használják a traszt habarcskészítés céljaira, részben tisztán, részben őrölt égetett mésszel keverve. „kőművescement” néven. Utóbbi a téves felhasználások elkerülése végett jelenleg „mészpuccolán” néven hozzák forgalomba.

Meg kell emlékeznünk a svédországi palahamuról is, amit ide s tova 100 év óta használnak habarcs készítésére, újabban ebből készül az Ytong nevű sejtbeton is.

Régen ismert a vörösre kiégetett kazán-salaknak, mint puccolánféleségnek a felhasználása is, pl. döngölt mészsalak falazatok, vagy habarcs készítésére.

A trasz, valamint a hasonló tulajdonságokkal rendelkező egyéb — gyújtó néven puccolánoknak nevezett — anyagok kötőképessége azon alapul, hogy aktív savanyú alkatrészeik (SiO_2 , Al_2O_3) víz jelenlétében mésszel cementszerűen szilárduló vegyületek képződése közben reagálnak. A cement-szerűen szilárduló vegyületek a mészhabarcsok szilárdságát megnövelik, így a puccolánok és a hasonló jellegű, egyéb cementpótló anyagok alkalmasak javított mészhabarcsban a cement helyettesítésére.

A vonatkozó szakirodalom szerint a mész, valamint a puccolánok savanyú alkatrészei — az SiO_2 és az Al_2O_3 — között végbemenő reakció folyamán végső fokon ugyanazok a vegyületek alakulnak ki, mint a cement kötésekor. A reakció lefolyása azonban lassú, a stabil kötés kialakulásához egy-két évre is szükség van. Hogy a kötés folyamán milyen állapotokon mennek keresztül a mészből és a savanyú alkatrészekből kialakuló vegyületek, ma még pontosan eldönteni nem lehet, de annyi máris megállapítható, hogy a cement-kötés és a mészpuccolánkötés folyamatában eltérések vannak. Az eltérések feltehetőleg a cement és mészpuccolán rendszerek különböző energia tartalmára, oldhatósági és p_{H} viszonyaira vezethetők vissza.

A kötéscélmélettel jelen értekezésünkben nem kívánunk részletesen foglalkozni, a cement- és puccolánkötés közötti különbségek közül csak egyre, a CO_2 okozta behatásra akarunk rámutatni. A mészpuccolánokkal elérhető szilárdságnak, illetve a szilárdulás időbeni lefolyásának vizsgálata során igen sok esetben az volt észlelhető, hogy a szilárdság a kezdeti 1—3 hónapig tartó emelkedés után esökkenni kezdett, majd kb. 2 év után stabilizálódott. A kialakuló stabil szilárdság az egyes esetekben igen különböző, néha a 28 napos szilárdságtól alig különbözött, máskor annak 1/3-át érte csak el.

A szilárdságesökkenés okait kutatva azt állapítottuk meg, hogy az összefügg a levegő széndioxidjának a hatásával. Míg a cementkötésnél a CO_2 kezelés általában kedvező, szilárdságnövelő,

addig a mészpuccolán rendszereknél sok esetben világosan kimutatható volt ennek káros hatása. Hogy a CO_2 hatása pontosan miben áll, ezt eldönteni ma még nem áll módunkban, de feltételezhető, hogy a kötés egy időszakában olyan metastabil Ca-szilikát, vagy alumínát fázis alakul ki, mely ugyan szilárdsággal rendelkezik, de CO_2 hatására elbomlik, CaCO_3 és kvasav vagy Al-hidroxid keletkezése mellett. A nagy víztartalmú hidroszilikátok és alumínátok elbomlása, ill. átalakulása hidroxidokká vízleadással jár együtt — erre mutat a szilárdságesökkenéssel együtt mutatkozó súlyvesztés —, ez a gélstruktúra zsugorodását idézheti elő és pl. ez lehet a szilárdságesökkenés oka. Utóbbi természetszerűleg csak feltevés, a bizonyításra megfelelő mód még nem adódott.

Annnyit mindenesetre bizonyítottunk vehe-tünk, hogy a széndioxid hatása a mészpuccolán kötés bizonyos fázisában szilárdságesökkenést eredményez. Az eddigi kutatások során tapasztaltak arra is engednek következtetni, hogy ez a hatás megfelelő körülmények között kiküszöbölhető.

Ha a szilárdságesökkenést el akarjuk kerülni, a mészpuccolán rendszert a CO_2 hatásától a stabil szerkezet kialakulásáig meg kell védeni. Erre a legegyszerűbb módszer a rendszerben a mészfelesleg alkalmazása. A mészpuccolán rendszernek annyi meszet kell tartalmaznia, hogy a savanyú alkatrészek által megkötött mészmennyiségen felül elegendő szabad mész is maradjon, a beható CO_2 megkötésére. A savanyú alkatrészek megkötéséhez szükséges mész mennyisége a felhasznált puccolán jellegétől (aktív savanyú alkatrésztartalom, fajlagos felület, finom morfológia stb.) a szükséges mészfelesleg pedig a rendszerben előadódható CO_2 diffúziótól, illetve a rendszer tömörségétől függ.

A CO_2 diffúzió-sebessége a rendszer tömörségén kívül még további tényezők függvénye is, pl. a levegő CO_2 tartalma, hőfoka, a mészpuccolán rendszer nedvességtartalma stb. A diffúziósebesség a mészpuccolán rendszer egyes helyein is más és más, azaz a mészpuccolánal készített anyag, ill. szerkezet felületén nagyobb, belsejében fokozatosan kisebb. A CO_2 hatását főleg mész-pernyebetonoknál vizsgáltuk, itt a maximális behatolás mintegy 2 cm-re volt tehető.

Összefoglalólag megállapíthatjuk tehát, hogy a CO_2 hatás vastagabb szerkezeteknél (panelek, nagyblokkok) alárendeltebb jelentőségű, vékonyabb szerkezeteknél viszont figyelembe veendő. Megjegyezzük még, hogy megfelelő minőségű vakolat a CO_2 behatástól a mészpuccolánal készült szerkezetet megvédi.

Jelen értekezésünkben a mészpuccolánok alkalmazását vizsgáljuk habarcsban. A habarcsokat általában vékonyabb rétegben hordják fel, ezért a szilárdságesökkenés körülményei nem hanyagolhatók el. Meg kell jegyezni viszont a következőt: a szilárdság főleg a falazóhabarcsoknál lé-

nyeges. A falazóhabarcsokat már a vakolat is jelentős mértékben védi a CO_2 hatástól, ezenkívül a vastagabb falak belsejében levő habarcsba megfelelő bedolgozás esetén a CO_2 nem képes behatolni (utalunk itt a régi római építkezéseken talált, mai napig nem kötött, azaz nem karbonizált habarcsokra). A falazóhabarcsok esetében tehát a szilárdságsökkenés veszélye csak kisebb mértékben áll fenn. Vakolóhabarcsok esetében viszont a CO_2 hatással teljes mértékben számolni kell. Arra vonatkozólag, hogy a CO_2 hatás okozta szilárdságsökkenés mennyiben idézi elő a vakolat-tapadás csökkenését, elegendő vizsgálati adatunk még nincsen, de a gyakorlati tapasztalatok szerint, és főleg helyesen megválasztott összetételű habarcsok esetében jelentősebb károsodásoktól tartani itt sem kell.

Mindenesetre nagy súlyt kell helyezni a helyes összetétel megválasztására. Az IME—48—60 (Ideiglenes Műszaki Előírás Cementhelyettesítő anyagokkal készült habarcsokra) tartalmazza azokat az adatokat, melyek felhasználásával a jelenleg rendelkezésre álló puccolánokból és egyéb cementhelyettesítő anyagokból habarcsok készíthetők. Itt olyan összetételek szerepelnek, melyeknél jelentős szilárdságsökkenés nem várható. Minthogy jelen tanulmányt mintegy kiegészítésnek szántuk a hivatkozott előíráshoz, az ott közöltekkel nem foglalkozunk, hanem inkább az előírás készítésével kapcsolatban végzett vizsgálatokból ismertetünk néhány részletet.

Előjáróban meg kell jegyeznünk, hogy a puccolánokat, ill. a cementhelyettesítő anyagokat kétféle módon használhatjuk fel habarcsban. Az egyik — a fontosabb módszernél, — a habarcsok kötőanyagát, a javításra szolgáló cementet és részben a meszet helyettesítjük különféle, cementhelyettesítő anyagot tartalmazó keverékekkel. A másik esetben, ami inkább akkor fontos, ha a helyszínen egyes könnyen hozzáférhető puccolánfélések olcsóbban beszerezhetők, mint a habarcsok adalékanyagául szolgáló homok, az adalékanyagot helyettesíti a puccolán, és a mészpuccolán kötés mint külön előny jelentkezik. Utóbbi célra természetesen csak az olcsón beszerezhető puccolánok alkalmasak, tehát olyanok felhasználása, melyeket bányászni, vagy őrlni kell, eleve nem látszik gazdaságosnak.

A trasznak mint puccolánnak alkalmazása cementhelyettesítő anyagként már sok értekezésnek volt a tárgya, ezzel jelen tanulmányban hosszabban foglalkozni nem kívánunk. Ismeretes, hogy a trasz nagy fajlagos felülete és finom belső szerkezete folytán jelentős mészmennyiséget tud lekötöni, ezért stabil mészpuccolánkötés kialakítására a habarcsban kb. 1 : 1 arányú trasz mészhidrát keveréket kell alkalmazni, illetőleg annyi oltott meszet kell adagolni, hogy az ebben levő $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mennyisége a megadott aránynak megfelelően. A trasz mint habarcsadalék, finom szerkezete és nagy mennyisége miatt nem gazdaságos. Esetleg egyes tufabányákban keletkező hulladékként a homok szemeloszlásához hasonló tufadara, ezzel érdemes lehet foglalkozni, ennek vizsgálatára azonban még nem került sor.

A habarcsban való felhasználás szempontjából igen fontosak a különféle ipari hulladékként keletkező cementhelyettesítő anyagok, ezek közül is elsősorban a granulált kohósalak, és a pernye.

A kohósalak, mint ismeretes, a vasgyártás mellékterméke. Hazánkban a kohósalak hasznosítása meglehetősen elmaradott volt, csak az utóbbi években kezdték fejleszteni. Jelenleg a három hazai kohászati üzemben keletkező salakot majdnem teljes mennyiségben hasznosítják, de olyan módon, mely még mindig nem egészen fedi a népgazdasági érdekeket. Néhány ugyancsak fontos, de volumen szempontjából kevésbé lényeges területet nem említve, a fő felhasználási módok: a granulált salak, a habsalak, és a salakkő készítése. Ezek közül a legfontosabb a granulált salak, mely cementet, tehát sok kalóriát pótol. Másodsorban fontos a habsalak, mely a korszerű építkezési módok jelenleg nélkülözhetetlen alapanyaga. A salakkő csak a természetes kőzúzalékot pótolja, és a kőbányászat fejlesztésével a leginkább nélkülözhető.

A granulált salak őrleménye közismerten igen jó minőségű cementhelyettesítő anyag. Jelenleg nagyobb mértékben csak a cementgyártás használja fel, mint a kohósalakportlandcementek egyik nyersanyagát, de habarcsokban mint önálló cementhelyettesítő anyag is széleskörű alkalmazást találhatna, amennyiben granulált salak-örlemény kellő mennyiségben rendelkezésre állna. A granulált salak őrlésével azonban jóformán csak a cementgyárak foglalkoznak, ezek a cementkészítéshez az őrleményt fel is használják, így a habarcskészítés céljaira elegendő őrlemény nem áll rendelkezésre. Jelenleg ugyan folyamatban van salakörlés céljaira golyósmalmok üzembehelyezése, azonban ezek is a felhasználható mennyiségnek csak igen kis részét fogják tudni szolgáltatni. A kohászat már ma is lényegesen több granulált salakot tudna termelni, mint a jelenlegi igény, és a termelési kapacitás egyszerű eszközökkel még fokozható volna.

A granulált salak szélesebbkörű felhasználásának az akadálya tehát az őrlési kapacitás hiánya. Éppen ezért, amíg az őrlési probléma megoldódik, nagy jelentősége lehet az őrletlen granulált salak felhasználásának is. A granulált salak, mint habarcsadalék, görgőjáratos keverőben keverve képes a javított mészhabarcsnál a cementet teljesen, a meszet pedig részben helyettesíteni, így felhasználásával jelentős mennyiségű cement és mész, azaz kalória takarítható meg.

A granulált kohósalaknak, mint adalékanyagának és mint egyben cementhelyettesítőnek a felhasználhatóságára vonatkozólag kísérletsorozatot végeztünk. A kísérletekhez a diósgyőri Lenin Kohászati Műveknél keletkező különféle granulált salakokat használtuk fel. A kísérletsorozat fontosabb megállapításait az alábbiakban foglaljuk össze:

A granulált salak felhasználása habarcsadalékként kézi keveréssel nem előnyös. Kolleros keveréssel a habarcskészítés gazdaságos, mivel mész- és cementmegtakarítás érhető el.

Az optimális szilárdsági eredményeket 18—19 térf.-% mészpép adagolásával érték el. A kapott szilárdsági eredmények a szabványos H25-ös (azaz 25 kp/cm² nyomószilárdságú) habarcs szilárdságát megközelítik, de legtöbb esetben nem érik el. A különlegesen javított, H10-es mészhabarcsnak megfelelő szilárdság viszont már 12,5 térf.-% mészpép adagolásával is elérhető volt.

A habarcsok szilárdsága a granulált salak összetételétől és a koller-járatban való megfelelő apríthatóságától függ. Ebből a szempontból a legelőnyösebb olyan granulált salakot választani, melynek átlagos litersúlya 900 és 1100 g/lit között van. Ilyen litersúlyú granulátum általában csak elég forrón granulált és elegendő bázicitású kohósalakból keletkezik, ellenkező esetben a granulátum litersúlya nagyobb lesz. Kisebb litersúly esetében viszont a granulált salak szemcséinek önszilárdsága is kicsi, túlságosan szétmorzsolódik a kollerezés hatására, nem marad elegendő adalékszemcse és a kapott habarcs bedolgozhatósága nem lesz megfelelő. A granulált salak kedvező összetétele és kollerezhetősége ezek szerint bizonyos mértékben összefügg és a jó granulált salakok aránylag egyszerű módszerrel, a litersúly mérésével kiválaszthatók.

A habarcsokban a mészadagolást 18—19 térf.-% fölé emelni, valamint a kollerezést a szükségesnél hosszabb ideig folytatni nem célszerű, mivel ezek a tényezők a granulált kohósalakhabarcsnak a zsugorodását megnövelik.

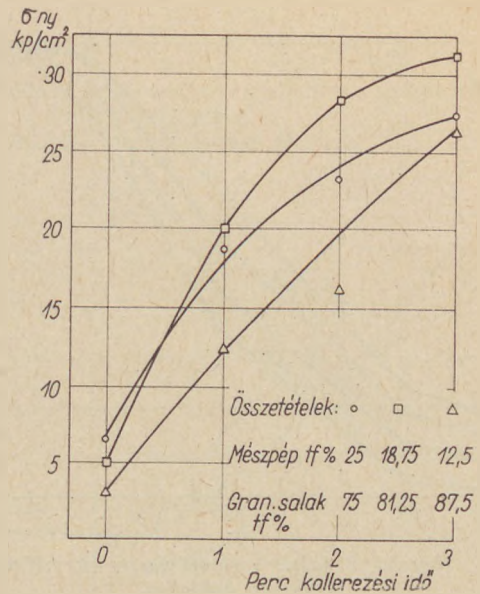
A megfelelően kollerezett habarcs plaszticitása már 12,5 térf.-% mészpép adagolásánál is kielégítő, további mészadagolással természetesen tovább javítható. Falazáshoz a habarcs teljes mértékben megfelelő, vakolásnál az aránylag durvább szemcsézet miatt csak alapvakolatok készítéséhez, illetve amennyiben a textura e célra megfelel, homlokzat vakolására alkalmas.

A granulált salakkal a szabványos habarcsokkal szemben m³-ként 0,11—0,19 m³ mészpép és mintegy 100 kg cement takarítható meg (a részletes összetételeket az IME—48—60 tartalmazza). Ezen adatok kiértékeléséből könnyen kiszámítható, hogy a granulált salak felhasználása mikor gazdaságos.

A kísérletek részletes eredményeit röviden, néhány diagramban ismertetjük.

Az 1. diagramon a különböző arányú mészpépből és granulált salakból előállított habarcsok 28 napos korban mért nyomószilárdságát hordtuk fel a kollerezési idő függvényében. Amint látható, a kollerezés hatására a habarcsok szilárdsága rohamosan nő és annál nagyobbfokú a szilárdságnövekedés, minél kisebb volt a kollerezett habarcs mésztartalma. Megjegyezzük, hogy az eredményeket a laboratóriumi kollerjáratban való keveréssel érték el, az iparban használatos görgőjáratos habarcskeverő (rollpanit) használata esetén — a gyakorlati próbáknál nyert tapasztalatok szerint — kb. kétszeres kollerezési időre van szükség.

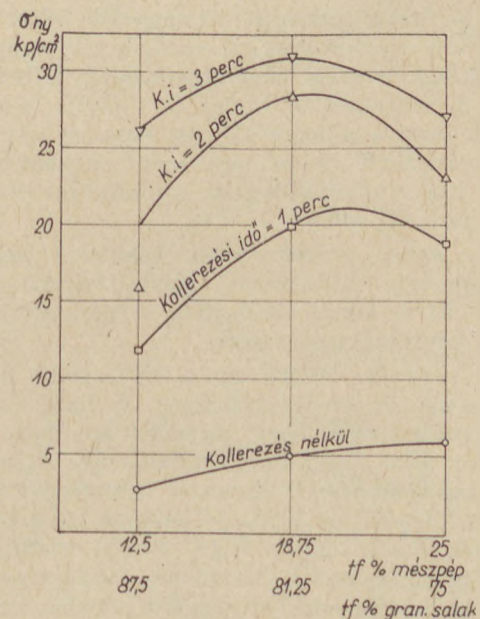
A 2. diagramon ugyanennek a kísérlet-sorozatnak az eredményei láthatók, de itt a szilárdság változását a mészadagolás függvényében



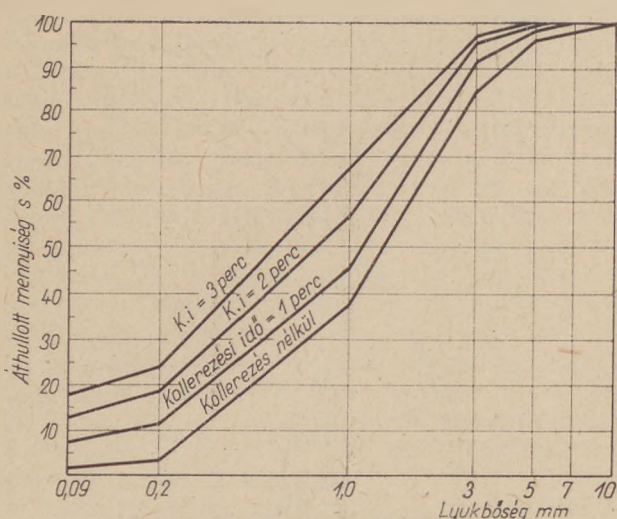
1. ábra. Granulált salak habarcsok 28 napos korban mért nyomószilárdsága a kollerezési idő függvényében

ben hordtuk fel. Látható, hogy kézzel kevert habarcs esetében — a vizsgált mészadagolási határok között — a szilárdság végig emelkedik, viszont a kollerezett habarcsoknál a mészadagolásnak optima van, mely annál kisebb mészadagolásnál jelentkezik, minél hosszabb ideig kollereztek a habarcsot.

A 3. ábrán a granulált salak szemszerkezetének a változását tüntettük fel, a nedvesítés nélküli kollerezés esetében. Látható, hogy a 90 mikron alatti részek mennyisége, mely a kollerezés előtt gyakorlatilag nulla volt, a kollerezés folyamán jelentős százalékot ért el, tehát lényeges mennyiségű, kötőanyagként használható, aktív granulált salakot nyertünk. Nedves kollerezés esetében — a szilárdsági értékek összehasonlítása alapján — a szemszerkezet alakulása még kedvezőbbre tehető.



2. ábra. Granulált salak habarcsok 28 napos korban mért nyomószilárdsága a mészadagolás függvényében



3. ábra. Granulált salak szemszerkezetének változása a kollerezés hatására

Mint már említettük, a másik fontos, pucolánként használható ipari melléktermék a por-széntüzelésű erőművek pernyéje.

A porszéntüzelésű kazánokban a szenet porráörölt alakban juttatják a kazánba, az ott lebegés közben elég, és finomszemcséjű hamu formájában távozik. A hamut több helyen nyerik ki, a legdurvább szemcsék mindjárt a tüztér alatti medencébe hullanak (az összes hamumennyiség 10—20%-a), egy része az ún. „economiser” alatti gyűjtőbunkerba kerül (kb. 5%), a legnagyobb részt multiciklonokban fogják fel (70—75%), végül a legfinomabb szemcsék a kéményen keresztül távoznak (5—10%). Egy esetben még az egyébként a kéményen távozó finomszemcséjű pernyét is kinyerik, elektromos porleválasztóval (Kelenföldi Erőmű). A felhasználás szempontjából a multiciklonokban felfogott, eléggé egyenletes minőségű pernye a legfontosabb, tekintettel arra, hogy a legnagyobb mennyiség ebből áll rendelkezésre. A hazai pernyék legnagyobb része pucolánszerű sajátosságokkal rendelkezik, ezért habarcsokban cement helyettesítésére felhasználható. A felhasználás annál is inkább indokolt, mert a pernye a legolcsóbban beszerezhető pucolán, ezenkívül olyan nagy mennyiségben keletkezik, hogy elhelyezése az erőműveket komoly problémák elé állítja.

Az egyes erőművekben keletkező pernyék kötőképessége különböző, több tényező függvénye. Ezek közül elsősorban a pernyék összetételét kell megvizsgálunk.

A pernyék összetétele a felhasznált szén hamujának összetételétől függ. A hazai szén legnagyobb része főleg agyagásványokat, azaz savanyú alkatrészeket tartalmaz, így a belőlük keletkező pernyék is savanyú összetételűek, főképpen SiO_2 -ből és Al_2O_3 -ból állanak, az alkalikus anyagok (CaO , MgO , K_2O , Na_2O) mennyisége aránylag kicsi. Az ajkai és várpalotai szénmedence szenei azonban meddő anyagként jelentős mennyiségű mészkövet vagy márgát is tartalmaznak, ezért az utóbbi szén keletkezésekor keletkező pernye a

benne levő aránylag nagyobb CaO tartalomnál fogva (34—40%) már alkalikus.

Az alkalikus pernyék általában jelentős önkötőképességgel rendelkeznek, azaz vízzel keverve, mész hozzáadása nélkül is megkötnek, de a kötést — a jelentős agyonégetett mész- és gipsztartalom következtében — rendszerint duzzadás követi, ezért önmagukban felhasználni ezeket nem ajánlatos. Viszont kis mennyiségben más mészpucolán rendszerekhez keverve, azok szilárdságát lényegesen növelik, tehát aktiválóként hatnak.

Az alkalikus pernyékre jellemző az a körülmény is, hogy a szárazon kinyert pernye forró vízzel megoldható, és mészpéphez hasonló, szürke színű massa keletkezik. Ez a megoldott pernye mész helyettesítésére igen jól felhasználható.

A tanulmányunkban azonban inkább a savanyú összetételű pernyékkal elérhető eredményekkel foglalkozunk, a kimondottan alkalikus pernyék, az Ajkai és a November 7 (Inotai) Erőművek pernyéi nem képezik az értekezés tárgyát.

A pernyével is kétirányban folytattunk kísérleteket, mégpedig mint hidraulikus pótlékkal és mint homokpótló adalékanyaggal.

Kísérleteink megkezdésekor konkrét felhasználási igény a Borsodi Erőmű pernyéjénél (továbbiakban barcikai pernye) jelentkezett, ezért fő kísérletsorozatunkat ezzel végeztük el, ezenkívül tízféle pernyével összehasonlító kísérleteket végeztünk.

A kísérletek alapján megállapítható volt, hogy a kísérletek nem egységesíthetők. Az aktivitás (mészsel való kötőképesség) szempontjából olyan nagyok a különbségek, hogy az egyes pernyéket a keletkezési helyek szerint külön kell besorolni.

Kötőanyagként elsősorban a borsodi, mátrai és kelenföldi pernyék felelnek meg, adalékanyagként viszont minden pernye felhasználható, amennyiben az IME—48—60-ban lefektetett feltételeknek (szemeloszlás, szén- és kéntartalom) megfelel.

Kötőanyagként felhasználva a pernye és mészhidrát aránya legalább 1:1 legyen. A laza szerkezetű habarcsban vizsgálataink szerint a CO_2 hatása erősen jelentkezik, a pernyebetonoknál stabilnak elfogadott mész : savanyú alkatrész arány sem elegendő, hanem további mészfeleslegre is szükség van.

Adalékanyagként alkalmazva, az eddigi tapasztalatok szerint 3:1 pernye—mészhidrát arány is elegendő, ez a mennyiség a teljes habarcsra vonatkoztatva már megfelelő mészfelesleget biztosít.

A pernye felhasználásával kapcsolatos kísérletek eredményeiből néhányat a következő diagramokon mutatunk be.

A 4. diagramon a barcikai pernyével, mint kötőanyag-pótlékkal készült habarcsok 28 napos korban mért szilárdságát hordtuk fel, a kötőanyagadagolás függvényében. Kötőanyagként keverékeket használtunk, melyek mészpépből és pernyéből álltak, mégpedig 3:1, 1:1 és 1:3 térfogatarányokban. A legjobb szilárdsági eredményeket a legtöbb mész felhasználásával készült habarcsok adták, de az 1:1 arányú mészpernye

kötőanyaggal készült keverékek is megfelelőeknek bizonyultak. Utóbbi esetben a fajlagos mészfelhasználás is kedvezőbb, a kötőanyag meghatározott mennyiségére a habarcs plaszticitása szempontjából is szükség van. A plaszticitás szempontjából a pernye-adagolás is kedvező, tekintettel arra, hogy a pernye jelentős mennyiségű finomrészt tartalmaz.

Hasonló kísérleteket végeztünk barcikai pernyével, mint habarcsadalékkal és mészpép kötőanyaggal, itt az elért szilárdságok már könnyűbeton nagyságrendűek.

Az 5. diagramon az 1:1 arányú barcikai pernye—mészpép kötőanyaggal készült habarcsok szilárdságát tüntettük fel az idő függvényében. Látható, hogy a nagyobb kötőanyagadagolással készített habarcsok szilárdsága a vizsgált másfél éves intervallumban stabilnak mutatkozik, a kisebb kötőanyag-adagolás esetében a szilárdság csökken, illetve végső esetben a próbatestek már a tárolás folyamán tönkrémentek. Bár itt a mészpép arány minden esetben elegendő volna a stabilitáshoz, a kis kötőanyag-adagolás esetében a szükséges mészfelesleg nincs meg a rendszerben.

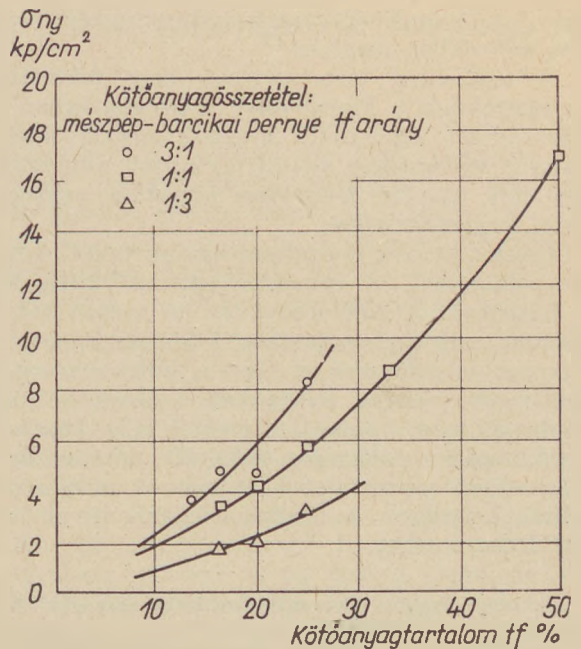
Meg kell jegyeznünk, hogy a vizsgálati módszer elég szigorú követelményeket támaszt, mivel — a 6. ábrán feltüntetett adatok szerint — a szabványos falazóhabarcsok szilárdsága sem stabil, itt is észlelhető szilárdságcsökkenés, így a kapott szilárdsági eredményeket ezzel összehasonlítva kell értékelni.

A 6. ábrán még bemutatjuk a barcikai pernyével, mint adalékkal, és mészpéppel készített habarcsok szilárdsági eredményeit, az idő függvényében. A kisebb mészadagolásnál ugyan még észlelhető némi szilárdságcsökkenési tendencia, de nem nagyobb mértékben, mint a szabványos falazóhabarcsoknál, a nagyobb mészadagolásnál a szilárdság már stabilnak tekinthető.

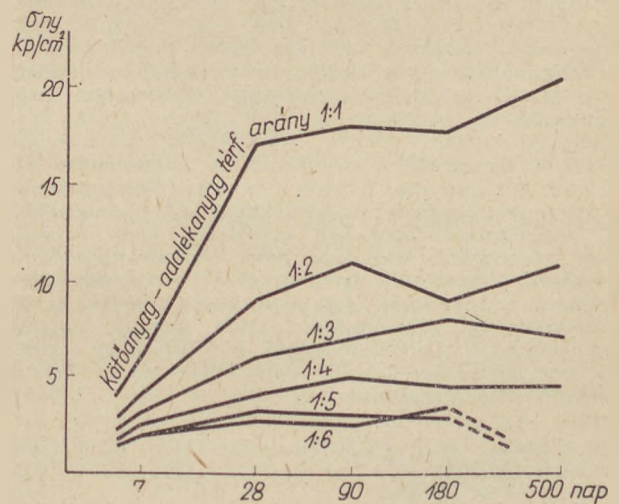
A barcikai pernyével kedvezőnek mutatkozott összetételeket kipróbáltuk a többi rendelkezésre álló pernye felhasználásával is, valamint gyakorlati kísérleteket is végeztünk és annak alapján szabtuk meg a hivatkozott előírásban levő összetételeket.

A pernyének, mint habarcs-kiegészítő anyagának a bevezetése folyamatban van. Budapesten a 23. sz. ÁÉV a kelenföldi pernyét használja kötőanyagpótlóként, eddig igen jó eredménnyel. A pernye különös előnye abban jelentkezett, hogy a habarcs szivattyúzhatóságát lényegesen megjavítja. Felmerül az újonnan létesített Budafoki Erőmű pernyéjének felhasználási lehetősége is hasonló célokra; az eddigi eredmények biztatók.

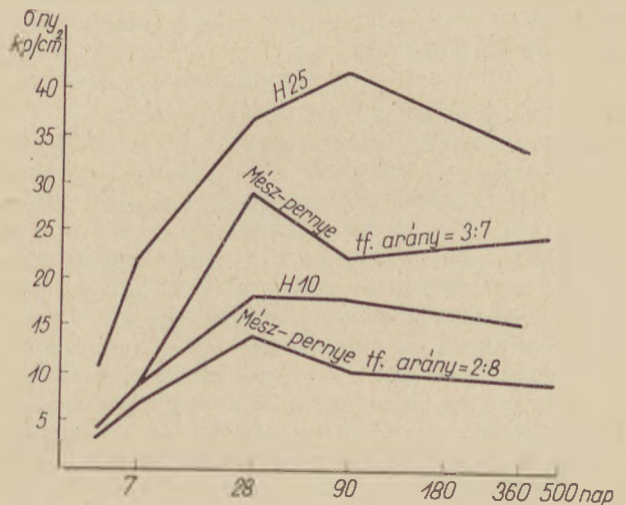
Adalékanyagként alkalmazza a komlói pernyét a Komlói Magasépítési Vállalat. A gyakorlati kísérletek során megállapítást nyert, hogy a tisztán mészpépből és pernyéből készített habarcs, bár jól szivattyúzható, a felhordásnál igen hamar meghúz, ezért ilyen összetételű habarcs felhordása tégla falazatok esetében munkatöbbletet okoz, felhasználása legfeljebb betonfelületeken, pl. földmeken célszerű, viszont az 1:1 arányú homok és pernyeadalékkal készített habarcs mind fala-



4. ábra. Pernye kötőanyaggal készített habarcsok 28 napos korban mért szilárdsága a kötőanyag adagolás függvényében



5. ábra. Pernye kötőanyaggal készített habarcsok szilárdsága az idő függvényében



6. ábra. Szabványos habarcsok és barcikai pernyeadalékkal készített habarcsok szilárdsága az idő függvényében

zásra, mind vakolásra — még simítóréteggént is — teljes mértékben megfelel.

A fentiekkel természetesen nem tekintjük befejezetteknek a kísérleteket, a továbbiakban a gyakorlatban felhasznált anyagok megfigyelését, valamint statisztikus adatok gyűjtését végezzük, hogy ezek alapján lehetséges legyen a végleges előírás megszerkesztése.

Összefoglalólag megállapíthatjuk tehát, hogy a puccolánokkal, ill. cementhelyettesítő anyagokkal habarcskészítésnél cementet és meszet takaríthatunk meg, egyes esetben külön technológiai előnyök is érhetünk el, így a habarcskészítés önköltségét jelentős mértékben csökkenthetjük. Szembenáll ezzel a puccolánféleségek előállításához és szállításához szükséges eszközök előteremtése, de az eddigi tapasztalatok szerint az utóbbi ráfordítás költségeit a megtakarításból rövid idő alatt fedezni lehet.

Szilágyi István: Cementhelyettesítő anyagok felhasználása habarcskészítésnél.

A puccolánok, valamint az egyéb cementhelyettesítő anyagok kötési mechanizmusa még nem teljesen feltárt terület, egyes folyamatok, pl. a mészpuccolánoknál tapasztalható szilárdságsökkenés, még tisztázásra szorulnak, de ennek ellenére már elegendő gyakorlati tapasztalattal rendelkezünk arra, hogy egyes cementhelyettesítő anyagok felhasználását engedélyezzük.

Hazánkban a következő puccolánokkal, ill. cementhelyettesítő anyagokkal végeztünk habarcsban való felhasználásra vonatkozólag kísérleteket: trassz, granulált kohósalak, pernye, kazánsalak, cementgyári szállópor, kéregsalak, nyersperlit. A felhasználási kísérletek két irányban folytak: cement, illetve adalékanyag helyettesítésére. Az adalékként való felhasználással kapcsolatban meg kell jegyezzük, hogy vannak nagy tömegben, általában ipari hulladékanyagként keletkező puccolánféleségek, amelyek az ország egyes vidékein a homoknál olcsóbban beszerezhetőek, tehát felhasználásuk alkalmasság esetén homok helyett gazdaságos. A puccolánféleségek kötőképessége természetesen így is érvényesül, tehát ebben az esetben is elérhető cementmegtakarítás.

Силади И.: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТ-ЗАМЕНЯЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ РАСТВОРА.

Использование пуццолана при изготовлении раствора имеет уже давнее прошлое. Трасс использовался уже в древнем строительстве, а применение

шведской сланцевой золы было распространено уже в прошлом столетии. В последнее время частично из-за экономичности, с другой стороны с целью экономии цемента использование пуццолана и других цемент-заменяющих материалов становится все более важным вопросом.

Механизм схватывания пуццолана и других цемент-заменяющих материалов еще полностью не вскрыт. Отдельные процессы — как например снижение прочности в известковых пуццоланах — следует выяснить, тем более, что имеем в распоряжении достаточное количество практических опытов и поэтому можем разрешить использование отдельных цемент-заменяющих материалов.

У нас исследовались следующие пуццоланы или цемент-заменяющие материалы для применения к растворам: трасс, гранулированный доменный шлак, летучая зола, котельный шлак, взвешенная пыль цементного завода, сырой перлит. Исследования производились в двух направлениях: для замены цемента или как заполнителя. В связи с применением добавок следует отметить, что имеются большие массы пуццоланового вещества, образующегося в производстве в качестве отхода, которое в отдельных районах страны можно использовать дешевле, чем песок и таким образом более экономично. Естественно, что схватывающая способность пуццоланового вещества позволяет его использовать для экономии цемента.

Stefan Szilágyi: Die Verwendung von Zementersatzstoffen bei der Mörtelbereitung.

Der Bindungsmechanismus der Puzzolane und der übrigen Zementersatzstoffe ist nicht vollständig einleuchtend. Verschiedene Vorgänge, u. a. die bei den Kalkpuzzolanen erscheinende Festigkeitsverminderung, müssen noch geklärt werden. Wir verfügen jedoch bereits über genügend praktische Erfahrungen, um den Gebrauch einiger Zementersatzstoffe zulassen zu können.

In Ungarn wurden die folgenden Puzzolane, bzw. Zementersatzstoffe versuchsweise bei der Mörtelbereitung verwendet: Trass, granulierter Hüttenbims, Flugasche, Kesselschlacke, Zement-Flugstaub, Rinderschlacke und Rohperlit. Die Versuche hatten einerseits das Ersetzen von Zement zum Ziel, andererseits das Ersetzen von Zuschlagstoffen. Betreffs der Verwendung als Zuschlagstoff ist zu bemerken, dass verschiedene Puzzolan-Arten — grösstenteils industrielle Abfallstoffe — in einzelnen Teilen des Landes in grossen Mengen zu finden und billiger als Sand zu erwerben sind; ihre Verwendung an Stelle von Sand wird sich also — angenommen, dass sie sonst dem Zwecke entsprechen — als wirtschaftlich erwiesen. Es versteht sich, dass die Binfähigkeit der Puzzolane auch in dieser Form zur Geltung kommt, es wird also ein Ersparnis an Zement auch hier möglich sein.

A légnedvesség hőtechnikai kihatása a mészégetési folyamatra

BALÁZSOVICS GÉZA

A levegő nedvessége és az égetett mész között közismerten lejátszódó folyamat nemcsak a szabadban tárolt mész esetében, hanem a mészégető kemence hűtőzónájában is fellép. A hűtőzónában a mész több órán keresztül olyan hőmérsékleten tartózkodik, amelynél meszhidrát képződése lehetséges. A meszhalmazal nagy felületen érintkező hűtőlevegő páratartalmát az aktív égetett mész leköti. Az így keletkező exotherm reakció által fejlesztett hőmennyiség a hűtő levegő hőtartalmát növeli.

Pontos számításoknál ez a hőmennyiség figyelembe veendő. A kemence hőmérlegében ez kb. 10 kcal/kg mész nagyságrendű.

Az adott feltételekből levezetett összefüggések mutatják be a számítás menetét úgy a hőfelhasználásra, mint a mész hűlési folyamatára vonatkozóan.

Közismert tény, hogy a hőtechnikai folyamatokkal kapcsolatos számítások és a gyakorlati eredmények általában nem fedik egymást 100 százalékosan, közöttük mindig adódnak kisebb-nagyobb eltérések. Az is nyilvánvaló, hogy minél megalapozottabbak ezek a számítások, minél tökéletesebb a kemencekonstrukció, minél szakosítottabb az üzemvitel, annál kisebb az adódó eltérés az elméleti és gyakorlati eredmények között. A mészégetési gyakorlatban — bizonyos részterületeken — azonban éppen ezzel ellentétes tendencia mutatkozik. Az egyre tökéletesedő kemencekonstrukció és szakavatott üzemvitel egyes területeken olyan eredményeket produkál, amelyek a jelenleg használatos számítási módszerekkel nem támaszthatók alá. Az egyik ilyen terület a fajlagos hőfelhasználás meghatározása, illetve ezen belül a rendszerint maradékként meghatározott — kemence falveszteség kérdése. Gondolok itt például Hans Eigen úr által a szakirodalomban közölt olyan hőmérlegre (1), ahol az 1 kg égetett meszre vonatkoztatott égető- és hűtőzóna együttes falveszteségére 5 kcal adódott. Ez a jelenség nyilván nem indokolható a falazat szigetelőképességével, mivel ez a jelenleg használatos szigetelőanyagok alkalmazása esetén rendkívül nagy falvastagságokat kívánna.

Egy másik területen, a mészégető kemence hűtőzónájának kialakításánál volt alkalmam tapasztalni egy még kirívóbb eltérést a számított érték és a gyakorlati eredmény között. Egy kemencetervezésnél a hűtési folyamatra érvényes összefüggések alkalmazásakor kiadódó kb. 2 m-es hűtőzóna magasságot kemence elrendezési és szerkezeti okok miatt kétszeresére, kb. 4 m-re kellett elkészíteni. Feltételezhető volt, hogy a hűtőzóna megnövekedése következtében a mész a tervezésnél előirányzott hőmérsékletnél alacsonyabb értékre fog lehűlni. A gyakorlatban azonban a kétszeres méretű hűtőzóna éppen hogy teljesítette az eredetileg előirányzott mész-hűtési feltételeket. Az előbb említett két jelenség összefüggésben van

egymással, olyan értelemben, hogy mindkét rendelkezés azonos okra vezethető vissza. Az elméletileg meghatározott értékek és a gyakorlati eredmények közötti eltérés okát elsősorban abban kell keresni, hogy a szakirodalom a mészégető kemencében lejátszódó folyamatokat meg nem engedhető mértékben leegyszerűsítve kezeli.

A mészégetési folyamatot — mely alatt tudvalevően a CaCO_3 termikus elbontását értjük — a gyakorlatban számos egyéb kémiai reakció, vegyi jelenség kíséri. Pl.: A meszkő szerkezeti, vagy felületi szennyeződései a mészégetés hőmérsékletén rekációba lépnek a meszszel és rendszerint hőfejlesztés kíséretében különböző meszvegyületeket képeznek. Jól kifejlesztett bányauzem és viszonylag tiszta meszkő esetén ezek a kísérőjelenségek hőtechnikai szempontból elhanyagolhatók és ezért általában nem indokolt velük számolni. Létezik azonban olyan kísérő jelenség is, mellyel nem szokás számolni, bár ennek hőtechnikai hatása már nem hanyagolható el.

Közismert a lágyra égetett, aktív mész víz iránti érzékenysége. A szabadban tárolt égetett mész a levegő nedvességének hatására néhány nap alatt teljes egészében megoltódik. A lejátszódó vegyi folyamat exotherm, erős hőfejlődéssel jár együtt. 1 kg mész megoltásakor kb 270 kcal szabadul fel.

A légnedvesség által előidézett meszoltási folyamat és az ezzel együttjáró hőfejlődés érzetük hatásukat a mészégető kemence tüzeiben is. A folyamatos üzemű mészégető kemencében — mint ismeretes — nagyjából a következő folyamat játszódik le. A meszkő a kemence füstgázáramában felmelegszik a CaCO_3 bomlási hőmérsékletére. Az égetőzónában végbemegy a termikus disszociáció. A keletkező reakciótermékek közül a CO_2 gáz a füstgázakba kerül és azokkal távozik. A visszamaradó magas hőmérsékletű, izzó égetett mész a kemence hűtőzónájában lehül, miközben átadja hőtartalmát az égési levegőnek. A mészégető kemence hűtőzónája tehát aktív és lényeges részét képezi a kemence hőfelhasználását meghatározó főhőrendszernek.

A hűtőzónában az égetett mész és az égési levegő között a hőesere nagy felületen, alapos, intenzív érintkezéssel (konvektív módon) megy végbe. Tekintve, hogy a mész a hűtőzónában csaknem a környezet hőfokára hül le, a lehülés folyamán huzamosabb időn keresztül olyan hőmérsékleten is tartózkodik, amelyen meszhidrát képződése — víz jelenlétében — bekövetkezhet. A hűtőközeg, vagyis az égési levegő hőmérsékletétől és relatív nedvességtartalmától függően mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű vízgőzt. Mivel 1 kg meszre — a hőfelhasználástól és légfeleslegtől függően — kb. 1 Nm³ égési levegő esik, a levegővel a hűtőzónába bevitt nedvesség mennyisége a gyakorlatban 10—20 gramm/kg mész nagyságrendű. Ezt a viszonylag kis mennyiségű, finom

eloszlású vízgőzt a levegő és mész már említett intenzív, nagy felületen történő érintkezése alkalmával a hűtőzónában az égetett mész teljes egészében leköti. Az így előálló oltási folyamatnál felszabaduló hőmennyiség az égési levegő hőtartalmát — és ezzel természetesen hőmérsékletét is — megnöveli.

Tehát a kemence hőmérsékletében hőbevételei tételként nem csupán az égési levegő és a tüzelőanyag által bevitt kémiai és fizikai meleggennyiséget kell számításba vennünk, hanem az égési levegő nedvességtartalmának lekötésekor szabaddá váló hőmennyiséget is. Ha az ilyen módon fejlődő hőmennyiséget meg akarjuk határozni, legcélszerűbb az oltási reakcióban résztvevő vízre; mint vonatkoztatási alapra végezni a számítást, mivel ennek mennyisége ismert. 1 kg víz felhasználásakor 860 kcal fejlődik a hidratizáló reakció folyamán.

Az itt elmondottak szemléltetésére egy konkrét esetre vonatkozó hőmérleget mutatunk be.

Példa:

Mészke CaCO_3 tartalma 95%.
Tüzelőanyag generátorgáz: $H_i = 1400$ kcal/Nm³.
Égési levegő 1,5 Nm³/Nm³ gáz.
Füstgáz térfogat 2,3 Nm³/Nm³ gáz.

Vonatkoztatási alap 20 C°-os környezethőmérséklet. A 20 C°-os telített levegő nedvességtartalma 19 g.

Az égető- és hűtőzóna összevont hőmérlege:

Hőbevétel

1,75 kg mészke hőtartalma 800 C°-on:		
$800 \cdot 0,265 \cdot 1,75$	=	371 kcal
V Nm ³ generátorgázzal bevitt hő:	$1400 \cdot V$	kcal
1,5 · V Nm ³ 20 C°-os 60% rel. nedvességtartalmú égési levegő által fejlesztett hidratációs hőmennyiség:		
$0,6 \cdot 0,019 \cdot 1,5 \cdot V \cdot 860 =$	$14,5 \cdot V$	kcal
Összesen:	$1414,5 \cdot V + 371$	kcal

Hőkiadás

Reakcióhő: 0,95 · 753	715 kcal
A kihúzott mész hővesztesége	6 kcal
Falveszteség	30 kcal
CO veszteség	20 kcal
A főhőrendszerből kb. 830 C°-on távozó füstgáz és CO ₂ hőtartalma:	$700 \cdot V + 154$ kcal
Összesen:	$700 \cdot V + 925$ kcal

A fajlagos hőfogyasztás:

$$q = H_i \cdot V = 1400 \frac{925 - 371}{1414,5 - 700} = 1085 \text{ kcal/kg mész.}$$

Ha a levegő nedvességtartalmából adódó hőmennyiséget nem vesszük figyelembe, a fajlagos hőfelhasználásra

$$q' = \frac{925 - 371}{1400 - 700} \cdot 1400 = 1108 \text{ kcal/kg mész adódik.}$$

Az eltérés a hőfelhasználásban 23 kcal/kg mész.

Az összhőfelhasználáshoz viszonyítva az eltérés csupán 2%, azonban értéke mégis elég nagy ahhoz, hogy a falveszteség értékét jelentősen meghamisítsa. Ezért, ha a kemence hőgazdálkodásáról teljes képet akarunk kapni, az adott kemence hőmérlegének készítésekor mérni kell a levegő nedvességtartalmát és ennek figyelembevételével kell a számítást elvégezni. A csökkent hőfelhasználásnak megfelelően a kemencéből távozó füstgázak hőmérséklete is csökkenni fog. A távozó füstgázak hőmérsékletének meghatározásához felírjuk az előmelegítő zóna hőmérlegét. (A fajlagos gázfogyasztás $V = 0,775$ Nm³/kg mész.)

Hőbevétel

Az égetőzónából érkező füstgáz és CO ₂ reakciótermék hőtartalma $700 \cdot 0,775 + 154 =$	696 kcal
--	----------

Hőkiadás

Mészke felhevítése 800 C°-ra	371 kcal
Falveszteség	10 kcal
1% nedvesség elpárologtatása $0,01 \cdot 1,75 \cdot 640$	11 kcal
Távozó füstgázak hőtartalma $(1,78 \cdot 0,34 + 0,365 \cdot 0,45) \cdot t =$	$0,77 \cdot t$ kcal
Összesen:	$0,77 \cdot t + 392$ kcal

A távozó füstgázak hőmérséklete a hőmérlegből:

$$t = \frac{696 - 392}{0,77} \sim 400 \text{ C°}$$

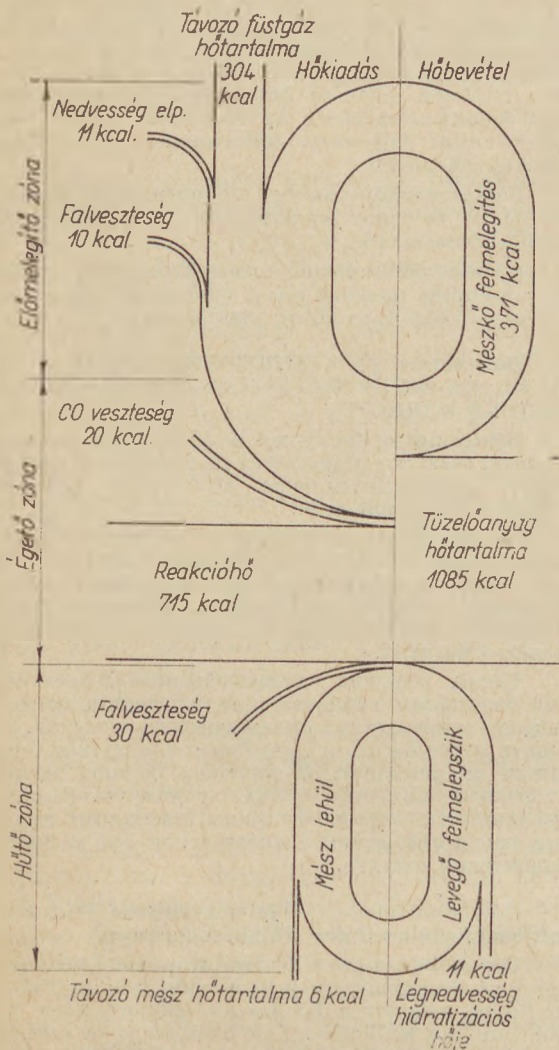
A fenti hőmérlegek alakulását szemléltetően ábrázolja a mellékelt Shankey-diagram.

Látva a levegő nedvességének előnyös hatását a hőfelhasználás alakulására, felvetődik a gondolat: milyen módon lehetne további hőtechnikai előnyhöz jutni e jelenség jobb kihasználásával?

Gáztüzelésű kemencéknél — mivel a gáz rendszerint nem csekély mennyiségű nedvességet tartalmaz — célszerűnek látszik a hűtőzónát két részre osztani. Az egyik részen az égési levegőt, a másik részen a fűtőgázt használjuk fel hűtő közegként. Ez esetben a hőtechnikai előny nem csupán az által jelentkezik, hogy a gáz nedvessége a hidratizáló reakcióban hőt fejleszt, hanem az által is, hogy a fűtőgázból egyúttal komoly mennyiségű ballasztanyagot szűrünk ki, ami további hőnyereséget jelent.

A felvetett megoldással kapcsolatban azonban bizonyos problémák is jelentkeznek. Konstruktív problematikus a két hűtőzónában áramló közeg jó összekeverése és így a tökéletes égés biztosítása. Mészminőség szempontjából kérdéses, hogy a fűtőgáz CO₂ tartalma következtében a hűtőzóna magasabb hőmérsékletű részein nem vesz-e fel a mész CO₂-t a gázból. Bár bizonyos esetekben — pl. nagyolvasztó részére égetett mész-nél — egy kevés CO₂ újrafelvétele következtében beálló nagyobb szilárdság kívánatos lehet.

Egy másik lehetőség a hőfelhasználás csökkentésére az égési levegő mesterséges nedvesítése,



1. ábra

esetleg ennek szélsőséges esete: a mészegetési és mészhidratizálási folyamat zárt hőrendszerben végzendő összekapcsolása. Az égési levegő mesterséges nedvesítésnél két egymással ellentétes tendencia kerül előtérbe. Egyfelől, hogy a mész megfelelő lehűtését biztosíthatjuk, a hidratizálásnál keletkező többlet hőmennyiség elvonásához nagyobb levegőmennyiségre van szükség. Másfelől a hidratizáció következtében előálló tüzelőmegtakarítás az égési levegő mennyiségének csökkenését eredményezi. A hűtőlevegő mennyiségének növelése a szükségesnél nagyobb légfelesleg alkalmazásával ismét a hőfelhasználás növekedését idézi elő. Tehát ilyen alapon nem érdemes a hűtőlevegő mennyiségét növelni. Ezért a mészegetés és mészhidratizálás összevonása közös hőrendszerbe — a gyakorlati nehézségektől eltekintve — elvileg nem oldható meg.

Ezzel szemben — olvileg — megállapítható egy olyan mértékű mesterséges légnedvesítés, amelynél a mész és a hűtőlevegő között a hőmérsékletkülönbség még a megengedhető órteken belül lesz. Itt azonban figyelembe kell vennünk azt a tényt, hogy hidratizáló reakció aránylag alacsony hőmérsékleten megy végbe. A fel szabaduló hőmennyiséget ezen az alacsony hő-

mérsékleten kell a hűtőlevegőnek felvennie. Mivel a mész lehető legalaposabb lehűtésére törek-szünk, amúgy is a hűtőzóna alján lesz a legkisebb a hőmérsékletkülönbség a mész és a levegő között. Ehhez hozzátevé még a hidratizációból származó hőmennyiséget, jól látható, hogy a hűtőzóna hidegebb részén a hőmérsékletkülönbség igen kis értéket vesz fel. Ennek következtében a hűtőzóna hideg része aránylag nagy kiterjedésű lesz.

Ha a levegő nedvességtartalma és a hidratizálási hőfejlődés nem éreztetné hatását, a levegő-hőmérséklet és a mész-hőmérséklet között a hőmérsékletkülönbség egyenletesen, lineárisan változna.

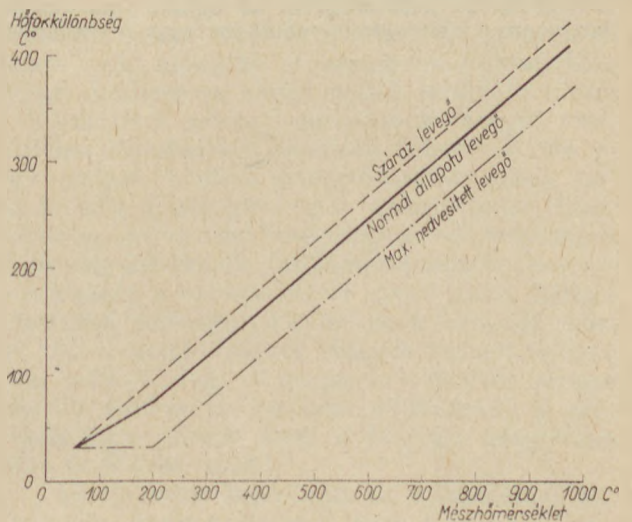
A fent leírt körülmények miatt azonban a hűtőzóna alján a hőfoklépcső a mész és a hűtőlevegő között csak kismértékben növekszik és csak a hidratizálás befejeződése után válik erősen növekedővé. Ez a hőmérséklet alakulás jól látható pl. Josef Wuhrer Úr egyik hőmérsékleti diagramjában (2), melyet mérések alapján állított össze. A 2. ábra szemléltetően mutatja a mész és a levegő közötti hőmérsékletkülönbség alakulását száraz, normális és mesterségesen nedvesített hűtőlevegő alkalmazása esetén.

A hőmérsékletkülönbség ilyen alakulása természetesen erősen kihat a mész hűlési folyamatára és ennek következtében a hűtőzóna szükséges méretét alaposan megnöveli. Ezért míg a hőfelhasználás tájékoztató meghatározásánál a légnedvesség szerepének elhanyagolása nem okozott számottevő hibát, a hűtőzóna méretezésénél ez a körülmény felétlenül figyelembe veendő. Ennek megfelelően a mész hűtési folyamatának számítását két részre kell bontanunk:

egy kevésbé változó hőmérséklet-különbségnek megfelelő szakaszra kb. 200 C° mész-hőmérsékletig,

és e fölött egy erősebben — de szintén lineárisan — növekvő hőmérsékletkülönbségű szakaszra.

Az égési levegő mesterséges nedvesítésének felső határát az az érték határozza meg, amelynél kb. 200 C° mész-hőmérsékletig a mész és hűtőlevegő közötti hőfoklépcső állandó marad.



2. ábra

Ennél nagyobb mérvű légnedvesítés már nem érné el a kívánt hatást, mivel ez esetben a hűtőzónából távozó mészhőmérséklete emelkednék, ami lerontaná a hidratizáció által előidézett kedvező hőfelhasználást.

*

Az itt kidolgozott elméleti megfontolások és megoldások nem törekszenek a téma átfogó, teljes tárgyalására. Ez nem is lehetséges az anyag megjelölés nélküli feldolgozása nélkül. Éppen ezért jelentősége elsősorban a probléma felvetésében rejlik.

A kidolgozás legfőbb hiányossága, hogy — mint a tanulmány címében is kihangsúlyoztam — csak hőtechnikai vonatkozásban foglalkozik a témával. Kétségtelen, hogy az ilyen részleges mészhőoltás — különösen magasabb hőmérsékleten — az égetett mészhőminőségére kedvezőtlenül hat. Lehetséges, hogy ez a részleges hidratizáció okozza az anyaglevonulást okozta morzsolódás mellett — a mészhőhuzásnál fellépő erős porzást. Ugyancsak lehetséges, hogy ez az abnormális körülmények között képződött mészhidráttal mint úgynevezett „griz” jelentkezik az égetett mészhőoltásakor. Ez utóbbi feltevést alátámasztja az a Dr. Székely István által végzett vizsgálat is (3), mely szerint a túlégetett mészhőben kisebb a grizképződés. Ugyanis a légnedvesség csak a lágyra égetett, aktív mészhőre hat az elmondottak szerinti mértékben.

Minőségi vonatkozásban azonban mindez csak feltevés. Ezért hasznos lenne, ha e téma alapos feldolgozásával Kutatóintézetünk megfelelő támogatást adna az üzemeltetők és konstruktőrök kezébe.

IRODALOMJEGYZÉK

1. *Eigen H.*: Technische Grenzwerte des Wärmeverbräns des koksbeheizten Kalkschachtofens Zement-Kalk-Gips 1958. 260. oldal.
2. *Wuhrer J.*: Wissenschaftliche und Verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens. Chemie-Ingenieur-Technik. 1958. 27. oldal.
3. *Székely I.*: Referátum a Szilikátipari Tud. Egyesület Cement Szakosztályán, 1961.

Balázsovics Géza: A légnedvesség hőtechnikai kihatása a mészhőégetési folyamatokra.

A levegő nedvessége és az égetett mészhő között közismerten lejátszódó folyamat nemcsak a szabadban

tárolt mészhő esetében, hanem a mészhőégető kemence hűtőzónájában is fellép. A hűtőzónában a mészhő több órán keresztül olyan hőmérsékleten tartózkodik, amelyen a mészhidráttal képződése lehetséges. A mészhőhalmazal nagy felületen érezhető hűtőlevegő páratartalmát az aktív égetett mészhő leköti. Az ily módon előálló exoterm reakció által fejlesztett hőmennyiség a hűtőlevegő hőtartalmát növeli.

Pontos számításoknál ez a hőmennyiség figyelembe veendő. A kemence hőmérlogéban ez kb. 10 kcal/kg mészhő értékre tehető.

Az adott feltételekből levezetett képletek mutatják be a számítás menetét mind a hőfelhasználásra, mind a mészhő hűlési folyamatára vonatkozóan.

Балажович Г. ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ИЗВЕСТИ.

Известный процесс между обожженной известью и влагой воздуха наблюдается не только при хранении извести под открытым небом, но и в зоне охлаждения известкообжиговой печи.

В зоне охлаждения известь в течении длительного времени пребывает при температуре, при которой возможно образование гидрата окиси кальция. Активная обожженная известь связывает соприкасающиеся с ней по большой поверхности пары охлаждающего воздуха.

Таким образом, образовавшаяся в результате этой экзотермической реакции количество тепла, повышает температуру охлаждающего воздуха. При точных расчетах это количество тепла должно приниматься во внимание. В тепловом балансе печи это составляет примерно 10 ккал/кг извести. Выведение при данных условиях формулы показывает ход расчета как в отношении расхода тепла, так и процесса охлаждения извести.

Géza Balázsovics: Wärmetechnische Wirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Kalkbrennprozess.

Der wohlbekannt Prozess zwischen Luftfeuchtigkeit und Brennkalk spielt sich nicht nur im Falle des im Freien gelagerten Kalkes ab, sondern auch in der Kühlzone des Kalkofens. Der Kalk befindet sich in der Kühlzone viele Stunden an einer Temperatur, bei welcher die Bildung von Kalkhydrat möglich ist.

Der aktive Brennkalk bindet — in Berührung mit der Luft an grosser Oberfläche — ihre Feuchtigkeit fest. Durch die so erfolgte exotherme Reaktion erzeugte Wärmemenge steigt der Wärmeinhalt der Kühlluft.

Bei präzisen Berechnungen muss diese Wärmemenge berücksichtigt werden. In der Wärmebilanz stellt sich dieser Wert auf ca. 10 kcal/kg Kalk. Die von den gegebenen Bedingungen aus abgeleiteten Formeln stellen den Vorgang der Berechnung dar, entweder für den Wärmeverbrauch, oder für den Kühlprozess des Kalkes.

Nedvesség hatására bekövetkező felületi elváltozások mészalkálisilikát üvegeknél

K E L E N T I B O R

A vákuumtechnikai ipar egyik legfontosabb nyersanyaga az üveg, mely igen változatos összetételben, alakban és mennyiségben kerül felhasználásra. Nagy mennyisége miatt kiemelkedő jelentőségű ezek közül a fényforrások buráihoz felhasznált mészalkálisilikát típusú, ún. magnézia üveg, melynek a különböző cégek által használt változatai csak kevéssé különböznek egymástól. Valamennyi ilyen üveget az jellemzi, hogy összetételüket nagytömegű gépi előállításra és feldolgozásra alkalmasan és a lehető legalacsonyabb önköltségi szintet biztosítva igyekeznek megállapítani. E törekvések mellett általában kevés súlyt fektetnek ezen üvegek kémiai sajátosságaira, ami egyebek közt azt eredményezi, hogy ezek nedvesség behatásokkal szemben mutatkozó viselkedése jóval kedvezőlenebb, mint az egyéb vákuumtechnikai üvegeké.

A magnézia üvegből készülő buratípusok sokfélesége és nagy tömege hosszabb-rövidebb ideig tartó raktározást tesz szükségessé. A nem megfelelő raktárakban tárolt üvegtermékekre kicsepülő levegőnedvesség az üveget megtámadja, az áru felülete „mállik”, továbbfeldolgozásra alkalmatlan lesz s ily módon jelentős kár keletkezik. E folyamat a raktározás körülményei között általában úgy játszódik le, hogy az üveg felülete a nedvességet tartalmazó levegő hatására dealkalizálódik és rajta mállott, laza szilíciumdioxid gélréteg keletkezik. Ennek vastagsága mészalkálisilikát üvegeknél — irodalmi adatok szerint — 100 Å nagyságrendű. A gél peptizációs foka és vastagsága a környező atmoszféra mindenkori relatív nedvesség-telítettségétől függ.

A kovasav gél peptizációja közben az üvegfelületről alkália- és alkáliföldfém-ionok oldódnak ki; ezzel egyidejűleg viszont abba hidrogén-ionok diffundálnak be, a gélben hidroxónium-ionok keletkeznek és ún. „hidrogén-üveg” jön létre. A kioldott ionok hatására a gélrétegben képződő tömény alkális oldat kémiai aktivitása megnő és magát a kovasav-vázt is roncsolni képes.

Amikor a nedvességbehatás megszűnik és pl. hőmérsékletváltozás következtében a víz elpárolog, a benne oldott anyagok — kis ideig tartó oldóhatás esetén főként alkálilhidroxidok — a levegőben mindig jelenlevő széndioxid (esetleg kén-dioxid) hatására karbonáttá (esetleg szulfáttá) alakulva különböző alakú kristályok formájában maradnak vissza az üveg felületén. (8)

Az így keletkezett lerakódások egyszerű vizes mosással általában eltávolíthatók; az ilyen „kivirágzott”, vagy „megvakult” üvegek mosás után szemmel észrevehető elváltozásokat többnyire nem mutatnak, vagy pedig — ha a nedvességbehatás már egy bizonyos mértéket meghaladott — esetleg interferencia-színekben játszanak, „irizálnak”. Az is előfordul, hogy igen kedvezőtlen

körülmények között hosszú ideig raktározott termékeknél vizes mosással el nem távolítható szilikátok (főként alkáliföldfém-szilikátok) visszamaradása miatt az üvegfelület mosás után is „vak” marad. A látszólag tisztára mosás után is megtalálható azonban az üveg felületén egy kilúgozott, jelentős vastagságú gélréteg, melyben — mint egy szivacsban — víz kötődött meg, sőt esetleg a kovasav hálózat is megsérült.

Az ilyen üvegtermékek feldolgozásánál a megkötött víz a hőkezelés hatására eltávozik, a gélréteg összezsugorodik és az üveg „rácoss” lesz. E rácosság megjelenési formája az üveg alakjától és az alkalmazott hőkezeléstől függ. A rácossá váló üvegtermék — különösen igényesebb gyártmányoknál — selejtnek tekintendő és az üvegértéken kívül a feldolgozásra fordított munka és a már kapcsolt egyéb szerelvények elvesztését eredményezi.

A kismértékben mállott felületű izzólámpa-, rádiócső- és fénycsőburák megmentésére végzett kísérletek szerint híg (0,5—5%-os) fluórsavas mosás alkalmazásával sikerül a burákat használhatóvá tenni. Előrehaladottabb felületi mállás esetén — pl. mikor az üvegen vízzel még látszólag sem eltávolítható lerakódások vannak — a fluórsavas mosás általában nem segít. Valószínű, hogy ilyen esetekben az átalakult réteg már olyan vastag, hogy híg (vagy akár töményebb) fluórsavval való eltávolítása hosszadalmas, egyenetlenül végezhető el és marási nyomokat hagy vissza.

A felületi mállás — különösen a folyamat kezdeti szakaszában — általában nehezen ismerhető fel és többnyire csak a termék feldolgozása közben észlelhető. Vizes mosás után tapintással (a mállott felület ujjheggyel végig simítva jobban tapad, mint a jó árué), vagy szemrevételezéssel (ha az irizálás már észrevehető) általában megállapítható, hogy a termék felülete mállott-e, azonban mosás előtt (a felület szennyezettsége miatt) még nehezebb a termék minősítése. Elég biztos módszer és mosás nélkül is alkalmazható a kétes tétel néhány mintájának lánggal való, hirtelen végrehajtott, lokalizált felhevítése. Ha pl. egy mállott felületű üvegesődarabot addig tartunk erős gázlángba, míg deformálódni kezd, a hevítés helyén a cső hossz tengelyével párhuzamos rácosság keletkezik. Izzólámpa-burák hevítésénél a rácosság a hevítés helyét gyűrű alakú foltban körülvevő sugárirányú gyűrűdések formáját veszi fel. Ha a lánghevítéssel vizsgált termék felülete nem mállott, vagy a megtámadt felületi réteget sikerült fluórsavas mosással eltávolítani, a rácosság nem jelenik meg, a hevített üvegfelület sima és fényes marad.

Az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. által felhasznált különböző eredetű (saját és külföldi) magnézia üvegű burák eltérő raktárállósága

szükségessé tette olyan vizsgálatok elvégzését, melyek célja az volt, hogy segítségükkel összefüggéseket állapíthassunk meg a magnézia üvegek összetétele és raktározhatósága között és kijelölhessük saját üvegünk esetleges megváltoztatásának irányait. A rendelkezésre álló üvegek kémiai összetétele (1. táblázat) sajnos csak kevésbé különbözött egymástól. A vizsgált üvegek közül kettő báriumoxidot, egy pedig cirkondioxidot is tartalmazott.

1. táblázat

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO ₂ %	72,4	72,3	71,2	72,7	72,5
BaO %	—	—	2,5	—	1,5
ZrO ₂ %	—	0,4	—	—	—
Al ₂ O ₃ %	2,0	1,3	1,2	1,2	1,2
CaO %	6,9	5,6	5,2	5,6	5,2
MgO %	3,1	3,5	3,3	3,5	2,8
K ₂ O %	0,5	1,2	2,0	1,2	1,5
Na ₂ O %	15,1	15,7	14,6	15,8	15,3

Hidrolitikai vizsgálatnál (MSZ 10430) nyert bepárlási maradék mg-ban

	1.	2.	3.	4.	5.
	40	53	61	64	68

Az 1. táblázat tartalmazza a tanulmányozott üvegeken elvégzett hidrolitikai vizsgálatok eredményeit is. Az üvegek jelölése és ebbe, valamint a későbbi táblázatokba való besorolása a hidrolitikai vizsgálatok eredményeinek sorrendjében történt.

A 2. jelzésű, cirkontartalmú üveg kísérleti olvasztásból* származott, ezért azzal csak az ismertetésre kerülő vizsgálatok egy részét lehetett elvégezni. A többi üveg tömeggyártásban előállított gömb- és gyertya-ballonok formájában állt rendelkezésre. Saját üvegünk a 4. jelzést kapta.

Az alkalmazott vizsgálati metodika — mely részben egyezik az irodalomban (3)(5) megadott módszerekkel — a következő volt:

A különböző, vizsgálatra kerülő üvegekből üvegfajtánként több darab, azonos típusú (tehát megközelítőleg azonos felületű) ballont jól záró termosztátba (klímaszekrénybe) helyeztünk. A klímaszekrényben elhelyezett porcelán-tálban levő víz nagy párolgási felülete biztosította, hogy a szabályozott hőfoknak ($45 \pm 0,2$ C°, a vizsgálatok egy részénél $50 \pm 0,2$ C°) megfelelő telített vízgőz atmoszféra a szekrény bezárása után hamar kialakuljon. A nedvesség hatásnak különböző időtartamra kitett (a klímaszekrényből időközönként kivett) ballonok minősítése a következőképpen történt:

1. A ballonok felületét 15 perces, semleges vízben történő áztatással lemostuk és a mosó-folyadékot 0,01 n H₂SO₄, vagy NaOH mérőoldattal megtitráltuk. Az áztatás 10 perces megismétlése

* Építőanyagipari Központi Kutató Intézet Üvegosztálya által olvasztott kísérleti üveg.

után végzett újabb titrálásra és az első titrálásra összesen fogyott mérőoldat jellemző a klíma vizsgálat során az üvegből kioldódott és felületre jutott alkáliák mennyiségét.

2. Az 1. pont szerint lemosott ballonokat — száradásuk után — irizálás alapján minősítettük. Az irizálás fellépte azt jelzi, hogy az üvegfelület megtámadott (alkáliban-elszegényedett) rétegének vastagsága egy bizonyos mértéket már meghaladott. Az irizálásnál észlelhető szín e réteg vastagságával változik. E színek alapján mégsem jellemezhető a megtámadott réteg vastagsága, mert nagyobb rétegvastagságoknál a színek újból visszatérnek; szemrevételezéssel pedig az elsőrendű színek nem voltak megkülönböztethetők a magasabb rendűektől, az adott körülmények között.

3. Az irizálásra megvizsgált ballonokat lángban felhevítettük, addig, míg deformálódni kezdek. A hevítés helyének simán maradása, illetve megráncosodása, jelzi, hogy a ballon felületi mállása egy bizonyos mértéket már meghaladt-e.

Az alkalmazott minősítési módok közül legérzékenyebbnek a titrálás bizonyult, mely felületegységre vonatkoztatva a mállás mértékének mennyiségi jellemzésére is alkalmas. Kb. 3 ml/dm² 0,01 n H₂SO₄ fogyás után kezd az üveg irizálni és kb 5 ml/dm² fogyás után válik lángpróba közben ráncossá.

Az első vizsgálat sorozatnál (2. táblázat), melyet raktárról vett, eredeti állapotú, 60 mm gömb-átmérőjű (kezeletlen felületű) izzólámpa ballonokkal végeztünk, megállapítható volt, hogy legkevésbé a 4., valamivel nagyobb mértékben az 1., leginkább az 5. és 3. jelzésű üvegből gyártott ballonok felülete mállott.

2. táblázat

Hőfok	Nap	1.	3.	4.	5.
45 C°	0	-0,2	0	-1,3	-0,3
	6	1,4	2,6	-0,7	1,6
	19	4,6 i	9,6 i, r	1,6	6,4 i, r
	26	5,4 i	13,8 i, r	2,9 i	10,9 i, r
	33	7,5 i, r	23,4 i, r	3,2 i	16,0 i, r

E táblázatban (és a következőkben is) a klímaszekrény hőfoka, a kezelés időtartama és a klímaszekrényből kivett ballonokon elvégzett vizsgálatok eredményei vannak megadva. A számértékek a titrálás során fogyott mérőoldat ml-eit jelentik, az i betű azt jelzi, hogy a bura az áztatás után irizált, az r betű pedig azt, hogy lángpróba közben ráncossá lett. Az adatok között szereplő negatív titrálási értékek azt mutatják, hogy a szóban forgó vizsgált ballon felülete nem lúgos, hanem savanyú kémhatású volt és a titrálás 0,01 n NaOH mérőoldattal történt. A többi titráláshoz 0,01 n H₂SO₄ mérőoldat volt szükséges.

Ezekből az eredményekből — az irodalommal (1) (2) (7) egyezésben — arra lehetett következtetni, hogy a ballonok előéletének, a felület szenny-

nyezettségének, sérüléseinek és főként a temperálási körülményeknek (atmoszféra) a klímaállóság szempontjából jelentős szerepe lehet. A vizsgált ballonok közül ugyanis néhányon szemmel is megfigyelhető erős hutafüst lepedék („bloom”, melynek összetételében kénvegyületek dominálnak; továbbiakban: hutafüst) volt észlelhető a klímakezelés előtt, összhangban az ezeknél megállapítható savanyú felületi kémhatással. Ez legnagyobb mértékű a 4. jelű (saját) buráknál volt, melyeknél a savanyú kémhatás még hatnapos klímakezelés után is megmaradt.

A hutafüst szerepének tisztázása céljából elvégzett vizsgálatok során előbb vízzel, majd híg fluorsavval mosott, 60 mm gömb-átmérőjű ballonok viselkedését tanulmányoztuk. A vizes mosás után végzett klímavizsgálatoknál (3. táblázat) lényeges sorrendi változás nem következett be.

3. táblázat

Hőfok	Nap	1.	3.	4.	5.
45 °C	0	0	0	0	0
	4	0,2	0,7	0,05	0,7
	6	0,5	1,5	0,05	0,8
	7	0,5	1,6	0,1	1,3
	8	0,6	2,3	0,1	2,3
	9	0,6	2,6	0,15	2,4
	11	0,9	3,2 i	0,15	3,5 i
	13	1,0	3,2 i	0,2	4,7 i
	15	1,5	4,9 i	0,3	5,7 i
	19	1,5	5,5 i	0,4	6,4 i, r
	22	1,5	5,6 i, r	1,4	6,5 i, r

E vizsgálatnál a felületről kioldott alkáliák mennyisége mindegyik üvegnél lecsökkent, de változatlanul a 4. jelzésű üveg bizonyult a legellenállóbbnak, ettől alig különbözött az 1. jelzésű, a 3. és az 5. jelzésűek pedig — bár a mosás nélküli vizsgálathoz képest egymásközt felcserélt sorrendben — most is lényegesen rosszabbul szerepeltek.

A következő mosási kísérletnél a vizsgált 60 mm gömb-átmérőjű ballonok egy része csak fluorsavban mosva, másik része pedig fluorsavban mosva és utána hutafüstsre temperálva került a klímaszekrénybe (4. táblázat).

4. táblázat

Hőfok	Nap	1.	3.	4.	5.
<i>Fluorsavas mosás után</i>					
50 °C	10	0,8	5,0 i	0,15	3,90
	20	1,4	6,2 i, r	0,2	7,2 i, r
<i>Fluorsavas mosás után, hutafüstsre temperált állapotban</i>					
50 °C	10	0	0,05	0	0
	20	0,05	0,15	0,05	0,05

A csak mosott ballonok mállási sorrendje az előbbi kísérletekhez képest gyakorlatilag változatlan. A mosott és hutafüstsre temperált 1., 4. és 5. jelű üvegből készült ballonok a vizs-

gálat során alig szenvedtek elváltozást és — a mérési hibán belül — megszűnt köztük a különbség. A mosott és hutafüsts 3. jelű üveg valamivel jobban mállott a többinél, azonban a különbség jelentéktelen.

E vizsgálat sorozattal kapcsolatban rá kell mutatni arra, hogy alig van különbség a csak mosott és a mosott, de utána újból hutafüstsre temperált 4. jelű, saját üvegből gyártott (és a mosás előtt valamennyi között leghutafüstsőbb) ballonok viselkedése között. Ez azt mutatja, hogy az alkalmazott híg fluorsavas mosás nem tudta teljesen megszüntetni azt a védőhatást, melyet az előzően jelen volt hutafüst fejtett ki. Ezért — a hutafüst hatásának egyértelmű tisztázása céljából — ez üvegből frissen gyártott, temperálatlan és hutafüstsre temperált gyertya-ballonokat helyeztünk a klímaszekrénybe (5. táblázat). Az eredmény az volt, hogy a nem hutafüsts ballonok felülete rohamosan (jóval nagyobb mértékben, mint az előző vizsgálatok során a raktárról vett, vagy a vízben, illetve fluorsavban mosott ballonoké), a hutafüstsre temperált ballonoké pedig alig mállott.

5. táblázat

Hőfok	Nap	Hutafüstsre temperálva	Temperálatlan
45 °C	10	0,15	2,3 i
	17	0,2	3,5 i, r

E vizsgálat értékelésénél felmerült az a lehetőség, hogy a nem hutafüsts ballonok rohamos elváltozásának a temperálás hiánya, illetve az ebből adódó szerkezetstabilitási bizonytalanság az oka. E kérdést kívánta tisztázni a friss gyártású 4. jelű (saját) üvegből készült gyertya-ballonokkal elvégzett újabb kísérlet (6. táblázat), melynél temperálatlan, elektromos kályhában temperált és hutafüstsre temperált ballonokat helyeztünk klímaszekrénybe. A vizsgálat eredményeiből megállapítható, hogy a nem hutafüsts (temperálatlan és elektromosan temperált) ballonok mállása egymástól alig különbözik, viszont jóval nagyobb mértékű a hutafüsts ballonoknál bekövetkezettnél.

6. táblázat

Hőfok	Nap	Hutafüstsre temperálva	Elektromosan temperálva	Temperálatlan
50 °C	10	0,1	3,6 i	5,1 i, r
	20	0,1	6,5 i, r	6,7 i, r
	28	0,25	10,7 i, r	10,9 i, r

Az eddigiekben ismertetett kísérletekből — az irodalmi adatoknak megfelelően — egyértelműen tisztázódott, hogy a hutafüst igen jelentős védőszerepet tölt be és nagymértékben megnöveli az üvegfelület ellenállóképességét. Valószínű, hogy

egyéb, a bura előélete által megszabott, a felületre már korábban hatott tényezők szintén befolyásolják az elsősorban felületi viszonyoktól függő klímaállóságot. Viszont nyilvánvaló az is, hogy ha összetételénél fogva rezisztensebb üvegből készült termék felületét érik előélete során klímaállóságát javító hatások (pl. hutafüst), az ilyen áruk raktározhatóbbak lesznek, mint az ugyanilyen előéletű, de kedvezőtlenebb összetételű üvegből készült termékek. Gyakran előfordul az is, hogy ilyen „védőkezelés”-re nincs lehetőség, pl. a hutafüst bevonatot előidéző hőkezelés nélkül raktárra adott üvegesöveknél. Ezért a további vizsgálatok célkitűzése az volt, hogy e különböző összetételű üvegekből készült ballonokat termikus múltjuktól való megszabadítás után vizsgáljuk, hogy a klímaállóság tanulmányozásánál az összetétel tényleges hatását figyelhessük meg.

Mivel a külföldi ballonok esetében nem volt lehetőség friss gyártású és biztosan nem hutafüstös minták beszerzésére, az előletről való megszabadítást és az egyforma kezelést csak valamennyi vizsgált üveg átoltvasztásával és újraformálásával biztosíthattuk. Ez úgy történt, hogy a szóban forgó ballonokat összetörtük, azonos anyagú téglében, azonos körülmények között átoltvasztottuk, az olvadákokból azonos alakú, 40 mm gömb-átmérőjű ballonokat készítettünk és azokat lehűlés után mindjárt klímazsekrénybe helyeztük. E vizsgálatoknál már a 2. jelzésű (cirkontartalmú) üvegből készült 40 mm gömb-átmérőjű ballonok is szerepelnek, melyeket kísérleti célból 60 mm gömb-átmérőjű ballonokból a többivel megegyező módon átoltvasztva állítottunk elő és kezeltünk (7. táblázat).

7. táblázat

Hőfok	Nap	1.	2.	3.	4.	5.
50 °C	3	0,05	0,1	0,1	0,15	0,3
	6	0,2	0,3	0,3	0,3	1,2
	9	0,5	0,6	0,6	1,5 i	3,3 i
	13	0,9	2,2 i	2,3 i	2,3 i	5,7 i, r
	16	1,3	2,9 i	4,0 i, r	4,9 i, r	7,1 i, r
	22	1,5 i	4,2 i, r	5,5 i, r	6,0 i, r	9,1 i, r
	26	1,6 i	5,2 i, r	6,7 i, r	7,1 i, r	10,4 i, r
	29	1,7 i	5,5 i, r	7,3 i, r	8,7 i, r	13,0 i, r
	33	1,8 i	5,9 i, r	8,0 i, r	10,8 i, r	16,9 i, r

E vizsgálatok eredményei az 1. táblázatban a hidrolitikai vizsgálatok alapján megadottal egyező klímaállósági sorrendet mutatnak. E sorrendi egyezés azt jelenti, hogy a friss, befolyásoló tényezőktől nem érintett (nem hutafüstös, sérületlen stb.) üvegfelület klímaállóságát egyedül az üveganyag összetétele szabja meg, hasonlóan a szokásos üvegdara módszerrel végzett hidrolitikai vizsgálat körülményei között fennálló viszonyokhoz; mindkét esetben friss üvegfelület nedvesség-hatással szemben tanúsított ellenállóképessége játszik döntő szerepet.

A vizsgált mészkalkiszilikát üvegeknél az üvegösszetétel hatására vonatkozólag messzemenő

következtetéseket nem lehet levonni a rendelkezésre álló ilyen üvegek csekély összetételi változatossága miatt. Megállapítható azonban, hogy az alumíniumoxid és a kalciumoxid tartalom növelése, illetve az alkáloxid tartalom csökkentése kedvező hatással van a hidrolitikai tulajdonságra és a klímaállóságra egyaránt. E kisszámú üveggel végzett vizsgálatok szerint a báriumoxid tartalom szerepe nem látszik jelentősnek. A cirkonoxid e szempontból az alumíniumoxidnál valamivel hatékonyabbnak mutatkozik.

Összefoglalás

Néhány, fényforrások buráihoz felhasznált mészkalkiszilikát típusú üveg nedvesség hatására bekövetkező felületi mállását tanulmányoztuk. A módszerül alkalmazott klímavizsgálati eljárás során a termosztátban különböző ideig nedves levegő hatásának kitett izzólámpa ballonok felületére került alkáliák mennyiségét titráltuk és a mállott felületet irizálás és lángban való viselkedés szempontjából is minősítettük. Eredményeinket az üvegdara módszerrel végzett hidrolitikai vizsgálatok adataival és a kémiai összetétellel egybevetve elemeztük.

Megállapítottuk, hogy a vizsgált mészkalkiszilikát üvegek csoportjában a klímaállóság szempontjából az üvegösszetétel kis különbségeinél lényegesen fontosabb szerepe van az üvegfelület termikus múltjának, különösen a hűtés közben keletkezett hutafüst-lepedéknek. A hutafüst teljesen megváltoztatja az eredeti viszonyokat és megsokszorozza az üvegtermék ellenállóképességét a levegőnedvesség behatásaival szemben.

A termikus múlt hatásától mentesített üvegtermékeket a klímavizsgálatok alapján a hidrolitikai vizsgálatokból adódóval megegyező sorrendbe lehetett állítani. Az összetétel hatására vonatkozólag messzemenő következtetéseket nem lehetett levonni, a vizsgált mészkalkiszilikát üvegek csekély összetételi változatossága miatt.

IRODALOM

1. *Korányi, G.*: A szilikátüvegek felületi tulajdonságai. (Szilikátkémiai Monográfiák I.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
2. *Jebsen—Marwedel, H.*: Glastechnische Fabrikationsfehler. (2. kiadás) Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
3. *Löffler, J.*: Die Prüfung von Tafelglas auf Klimaempfindlichkeit. Glastechn. Ber. 29 (1956) 131.
4. *Simpson, H. E.*: Some factors affecting the testing of surface durability of flat glass. J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1953) 143.
5. *Simpson, H. E.*: Method of measuring surface durability of glass. Bull. Amer. Ceram. Soc. 30 (1951) 41.
6. *Bishop, F. L.—Mowrey, F. W.*: Deterioration of the surface of sheet glass. Bull. Amer. Ceram. Soc. 31. (1952) 13.
7. *Jebsen—Marwedel, H.—Dinger, K.*: Vergleichende Wirkung verschiedenartiger Vergütung auf die Auslaugbarkeit frischer Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 22 (1948) 57.
8. *Moser, F.*: A study of glass surface deterioration by moisture. The Glass Industry 42 (1961) 245.

Kelen Tibor: Nedvesség hatására bekövetkező felületi elváltozások mészkalksilikát üvegeknél

A mészkalksilikát üvegek rendkívül érzékenyek a nedvességbehatásokkal szemben. A nem megfelelő raktárakban tárolt üvegárura kicsapódó levegőnedvesség az üveget megtámadja, az áru felülete „élüvegetlenedik”, továbbfeldolgozásra alkalmatlanná válik, s ily módon jelentős kár keletkezik. E munka tárgya az izzólámpagyártásnál használt mészkalksilikát üvegek, az ún. magnézia üvegek nedvességérzékenységének vizsgálata. Több külföldi cég magnézia üvegét hasonlítja össze az azonos célra használt hazai üveggel a raktárállóság szempontjából. A módszerül alkalmazott klímavizsgálati eljárás során a termosztátban különböző ideig nedves levegő hatásának kitett ballonok felületére került alkáliák mennyiségét állapítja meg. A klímavizsgálatnak alávetett üvegtárgyakat megvizsgálja irizálás és lángban való viselkedés szempontjából is, és az ily módon nyert minősítéseket az üvegek hidrolitikai vizsgálatainak eredményeivel és kémiai összetételével egybevetve elemzi.

Kelen T.: ПОВЕРХНОСТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЛАЖНОСТИ У ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.

Известково-щелочные силикатные стекла очень чувствительны на воздействие влаги. Помещенные в несоответствующие склады стекла под влиянием влаги воздуха повреждаются, поверхность изделия „обесстекливается”, становится негодной для дальнейшей обработки и таким образом получается значительный ущерб. Темой этого доклада является исследование влагочувствительности известково-щелочных силикатных, так называемых магнезиальных стекол, применяемых в производстве электрических ламп. Сравниваются магнезиальные стекла многих зарубежных производств с отечественным стеклом с точки

зрения устойчивости складирования. С целью климатического исследования определяли количество щелочей, попавших на поверхность баллона, помещенного в термостат и подвергнутого влиянию влажного воздуха в течении различного времени. Исследовали подвергнутые климатическому воздействию стеклянные изделия с точки зрения иризации и поведения в огне, и анализировали результаты, достигнутые таким образом с учетом результатов гидролитических исследований и химического состава стекол.

Tibor Kelen: Oberflächenveränderungen bei Kalk-Alkalisilikatgläsern unter Einwirkung der Feuchtigkeit.

Die Kalk-Alkalisilikatgläser sind gegen Feuchtigkeitseinwirkungen besonders empfindlich. Die in ungeeigneten Raumllichkeiten lagernde Glasware wird von der niedergeschlagenen Luftfeuchtigkeit angegriffen, ihre Oberfläche „entgläsert” sich, sie wird für weitere Verarbeitung unbrauchbar, wodurch beträchtlicher Schaden entsteht. Die Zielsetzung war eine Untersuchung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des bei der Glühlampenproduktion verwendeten Kalk-Alkalisilikatglases, „Magnesiaglas” genannt. Die Magnesiaglas-Produkte mehrerer ausländischer Firmen werden — aus dem Gesichtspunkte der Lagerbeständigkeit betrachtet — mit dem zum gleichen Zweck verwendeten inländischen Glase verglichen. Im Laufe der Klimaversuche hat man die Menge des Alkali festgestellt, welche auf der Oberfläche von Ballons auftrat, die verschieden lang dauernder Einwirkung von feuchter Luft im Thermostat ausgesetzt worden waren. Die der Klimaversuche unterworfenen Glasgegenstände wurden auch in Hinsicht auf Irisierung und Verhalten unter Flammeneinwirkung untersucht, und die hier gewonnenen Qualifizierungen mit den Ergebnissen der hydrolytischen Untersuchung der Gläser und mit deren chemischer Zusammensetzung verglichen.

É P Í T Ó A N Y A G

Főszerkesztő: Korach Mór, Szerkesztő: Hlmsenkamp Alfréd — Kiadja a Műszaki Könyvkiadó, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22. Telefon: 113-450

Felelős kiadó: Solt Sándor — Megjelent 780 példányban

61-8327-689/2-Róval-nyomda Budapest V., Vadász utca 16.

Terjeszti a Magyar Posta. — Előfizethető a Posta Központi Hirlapirodánál (Budapest, V., József nádor tér 1. Telefon: 180-850) és minden postahivatalnál

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultura” P. O. B. 149. Budapest 62

Előfizetési díj: 1/4. évre 18.—Ft., félévre 30.—Ft., egyes szám ára: 6.—Ft. — Csekk számlaszám: egyéni: 61.252. közületi: 61.066 vagy átutalás az MNB 8. sz. folyószámlájára

Felhívjuk szíves figyelmét a Műszaki Könyvkiadó kiadványaira !

Székely—Barkóczai—Cristofoli: Padlóburkolás	fűzve 13,— Ft
Rudnai Gyula: Könnnyübeton	kötve 54,— Ft
Zakar Pál: Bitumen zsebkönyv	kötve 49,— Ft
Sikota Győző: Hollóházi kerámia	fűzve 20,— Ft
ÉTÉGI—ÉÁKKI: Építés helyi anyaggal	fűzve 17,50 Ft
Sárosi—Soha—Kelemen: Bentonit az építőiparban	fűzve 14,50 Ft
Knapp Oszkár: Építészet és üveg	kötve 53,— Ft
Endrényi—Márkus—Toókos: Szállítás az építőiparban	kötve 39,80 Ft
Preisich—Reischl—Vadász: A városi családi ház	kötve 41,— Ft
Sebestyén Gyula: Nagyelemes lakóházak	kötve 60,— Ft
Volf: Üvegipari táblázatok és számítások	kötve 62,— Ft
Tóbiás László—Tóbiás Lóránd: Ácsszerkezetek	fűzve 32,50 Ft
Cziráki—dr. Filló—Lázár: Fa és fahelyettesítő anyagok	fűzve 25,50 Ft
Sághelyi—Szilasi: Üvegezés	fűzve 16,50 Ft
Rácz István: Méret és nagyságrend	kötve 20,40 Ft
Szász László: Építőipari biztonságtechnikai kézikönyv	kötve 50,— Ft
Gyengő—Menyhárd: Vasbetonszerkezetek	kötve 93,— Ft
Róth Gyula: A felvonó	fűzve 31,20 Ft
Kismarty Lechner Ödön—dr. Hajas József: Házunk tája	fűzve 15,— Ft
Tóth János: Népi építészetünk hagyományai	kötve 65,— Ft
Palotás László: Mérnöki kézikönyv 4. kötet	kötve 180,— Ft
Rados Jenő: Magyar építészettörténet	kötve 102,— Ft
Pethe Bálint: Panelházak építése Moszkvában	fűzve 10,50 Ft
Hinsenkamp—Falussy—Richter: Kerámiai művezetők zsebkönyve	kötve 52,— Ft
Zsukov: A téglá gyors szárítása	fűzve 25,— Ft
Joedicke: Modern építészettörténet	kötve 66,— Ft
Kollányi Béla: Kömüves szakismeretek 1—2. kötet	fűzve 30,— Ft

Fenti könyvek beszerezhetők, illetve megrendelhetők az

ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALAT KÖNYVESBOLTJAIBAN

SZAKBOLT:

TECHNIKUS KÖNYVESBOLT

Budapest, XI., Bartók Béla út 25.