

302935

2

ÉPÍTŐANYAG

*A SZILIKÁTIPARI
TUDOMÁNYOS EGYESÜLET
FOLYÓIRATA*



3

XXV. ÉVFOLYAM
BUDAPEST 1973. MÁRCIUS

EPITAA 25 (3) 81—120 (1973)

Főszerkesztő:

Dr. Talabér József

Felelős szerkesztő:

Dr. Hinsenkamp Alfréd

*

Szerkesztő bizottság:

Dr. Beke Béla
Bretz Gyula
Csizi Béla
Erdély Imre
Dr. Grofcsik János
Dr. Kovács Róbert
Lenkei György
Dr. Lőcsei Béla
Pallós Imre
Szentmártony
Gusztáv
Dr. Tamás Ferenc
Dr. Tóth Kálmán
Träger Tamás

*

Szerkesztőség:

1368. Budapest VI.,
Anker köz 1—3.
Telefon: 226-497

*

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat,
1073 Budapest VII.,
Lenin körút 9—11.
Telefon: 226-497

*

Felelős kiadó:

Sala Sándor

Megjelenik havonként

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHL Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül vagy postautalványon, valamint átutalással a KHL 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára. — A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra” P. O. B. 149. Budapest 62. Előfizetési díj: negyedévre 22,50 Ft; félévre 45,— Ft; egyes szám ára: 7,50 Ft.

73. 3., 236 Réval Nyomda, Budapest V., Vadász utca 16. F. v.: Povárnai Jenő

Index: 25,250

XXV. ÉVFOLYAM, 1973. 3. SZÁM MÁRCIUS

TARTALOM

<i>Somodi Zsuzsanna</i> : A finomkerámiai égetés néhány kérdése	81
<i>Wildpaner, H.—Kuhls, R.</i> : Nyerslisztkeverés szabályozási köre a cementiparban	89
A világ szilikátiparából	93
<i>Solaculu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcaciú, C.</i> : Új lehetőségek az üveges állapot néhány tulajdonságának magyarázatára	94
<i>Schlegel, E.—Greiner, R.</i> : Tűzálló idomok előállítása zsugorított kalcium-oxidból és azok vizsgálata	97
Egyesületi élet	101
<i>Pethő Szilveszter</i> : Osztályozási műveletek értékelése	102
<i>Jónás Klára</i> : Szilikátok infravörös spektrofotometriás vizsgálata	106
<i>Trischler Ferenc</i> : Szilícium-dioxid tartalom mennyiségi meghatározási lehetőségei direkt injekciós entalpiometriával	112
<i>Keyworth, B.—Rogers, P. S.</i> : Krómoxid tartalmú üvegek kristályosodása	117

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Шомоди, Ж.</i> : Некоторые вопросы обжига в тонкой керамике	81
<i>Вильдпанер, Х.—Кухлс, Р.</i> : Регулирующие схемы смесителей сырьевой муки в цементной промышленности	89
<i>Солаколу, Ш.—Балта, П.—Итиану, Г.—Шпурцацу, Ц.</i> : Новые возможности объяснения некоторых свойств стекловидного состояния	94
<i>Шлегел, Э.—Грейнер, Р.</i> : Получение и испытание огнеуперных фасонных камней из окиси кальция, подвергнутой спеканию	97
<i>Петте, С.</i> : Оценка операций классификации	102
<i>Ёнаш, Клара</i> : Изучение силикатов методом инфракрасной спектроскопии	106
<i>Тришлер, Ф.</i> : Возможности количественного определения двуокиси кремния методом непосредственной инъекционной энальпиметрии	112
<i>Кейворт, Б.—Роджерс, П. С.</i> : Явления кристаллизации стекол, содержащих окиси хрома	117

INHALT

<i>Somodi, Zsuzsanna</i> : Einige Fragen des Brennens in der Feinkeramik	81
<i>Wildpaner, H.—Kuhls, R.</i> : Rohmehlmischungsregelkreise in der Zementindustrie	89
<i>Solaculu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcaciú, C.</i> : Neue Möglichkeiten zur Erklärung einiger Eigenschaften des Glaszustandes	94
<i>Schlegel, E.—Greiner, R.</i> : Herstellung und Prüfung feuerfester Steine aus Sinterkalk	97
<i>Pethő, Sz.</i> : Auswertung von Klassierprozessen	102
<i>Jónás, Klára</i> : Silikatuntersuchungen mit Infrarotspektrophotometrie	106
<i>Trischler, Ferenc</i> : Quantitative Bestimmungsmöglichkeiten des Siliziumdioxidgehaltes durch direkter Injektionsentalpiometrie	112
<i>Keyworth, B.—Rogers, P. S.</i> : Kristallisierungserscheinungen in Glasschmelzen mit Chromoxid-Gehalt	117

CONTENTS

<i>Somodi, Zsuzsanna</i> : Some Problems of Firing in the Industry of Ceramic Whitewares	81
<i>Wildpaner, H.—Kuhls, R.</i> : Regulating Circles of Raw Meal Mixers in the Cement Industry	89
<i>Solaculu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcaciú, C.</i> : New Possibilities for the Explanation of some Properties of the Vitreous State	94
<i>Schlegel, E.—Greiner, R.</i> : Preparation of Refractory Blocks of Sintered Lime and their Testing	97
<i>Pethő, Sz.</i> : Evaluation of Classification Processes	102
<i>Jónás, Klára</i> : Examination of Silicates by Infrared Spectrophotometry	106
<i>Trischler, F.</i> : Quantitative Determination Possibilities of Silica by Direct Injection Entalpiometry	112
<i>Keyworth, B.—Rogers, P. S.</i> : Crystallization Phenomena in Glasses Containing Cr ₂ O ₃	117

A finomkerámiai égetés néhány kérdése

SOMODI ZSUZSANNA

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

Az elmúlt évek folyamán több hazai finomkerámiai masszát vizsgáltunk égetéstechnológiai szempontból. A vizsgálódásaink során összegyűjtött adatokat néhány ismert technológiai művelet alaposabb megértése céljából rendszereztük. A kerámiai massa égetése közben történő folyamatok tanulmányozására a szokásos technológiai és műszeres analitikai eszközök mellett a hevítőmikroszkópot is felhasználtuk.

A kerámiai massa égetése közben történő változások

A következőkben tíz különféle finomkerámiai massa égetése során szerzett megfigyelésünkről számolunk be, köztük két csempemassa, két félporcelán és hat porcelánmasszáról.

A vizsgált masszák kémiai oxidos összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

Az A- és a B-dolomit illetve mészkőtartalmú csempemassa. Erre utal a magas kalciumoxid és magnéziumoxid tartalom.

A C- és a D-félporcelánmasszák, a D massa 2,5% széntartalma a felhasznált agyagok humusztartalmától és a folyósító szertől származik.

Az E- és az F-kvarcbázisú műszaki, a G- és a H-kvarcbázisú edényporcelán.

Az I-vegyes timföld-cirkonbázisú, a J-timföldbázisú műszaki porcelán.

A fenti masszák égetése közben lejátszódó folyamatok tanulmányozása céljából elkészítettük azok derivatográfiai, dilatometrikus, és hevítőmikroszkópos felvételét. A kerámiai massa égetése köz-

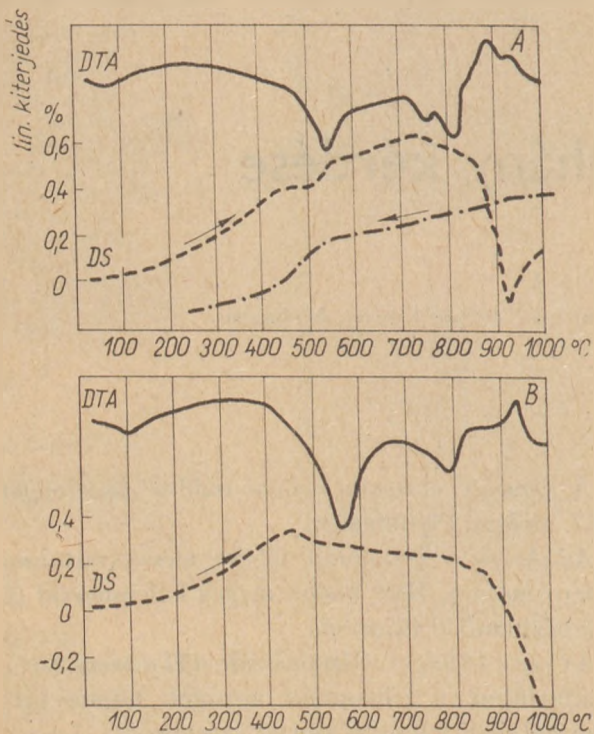
1. táblázat

Kerámiai masszák kémiai összetétele

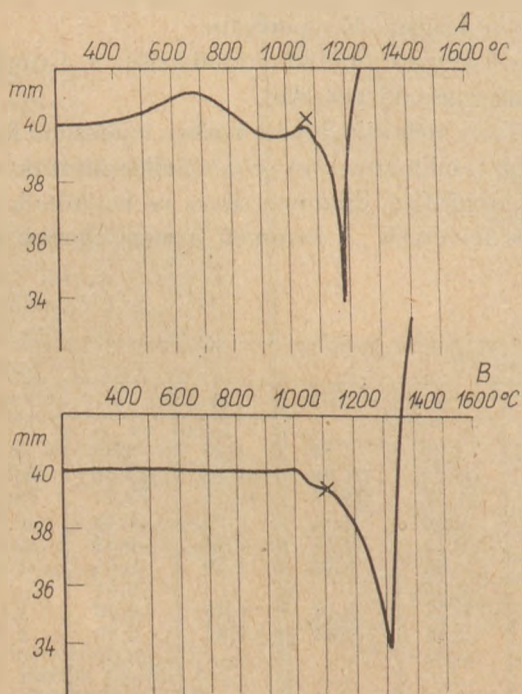
Oxidus összetétel	a masszák jele									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Izz. v.	15,48	12,16	6,86	6,05	6,30	7,32	7,14	5,25	4,41	4,48
SiO ₂	48,66	53,21	69,37	66,22	65,05	66,21	64,98	69,82	44,93	50,52
Al ₂ O ₃	17,37	23,75	19,02	20,53	22,47	21,66	23,74	19,79	33,71	38,40
Fe ₂ O ₃	0,50	0,90	0,48	0,64	0,59	0,40	0,54	0,66	0,58	0,59
TiO ₂	0,10	0,25	0,15	0,34	0,10	0,16	0,17	0,44	0,32	0,44
CaO	11,23	7,29	0,73	0,11	1,36	0,56	1,32	1,39	0,55	1,48
MgO	2,83	0,93	0,34	0,50	0,56	0,35	—	—	0,51	—
Na ₂ O	0,50	0,25	0,85	2,84	0,69	0,73	0,43	1,03	0,90	1,45
K ₂ O	1,46	1,00	2,02	1,32	2,66	2,45	1,63	1,92	2,95	2,72
SO ₃	—	—	—	0,08	—	0,01	—	—	0,01	—
C	—	—	—	2,50	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	11,34	—

ben 1000 °C-ig lejátszódó folyamatokat a DTA és DS görbe, az égetés egész folyamára jellemző méretváltozásokat a hevítőmikroszkópos felvétellel szemléltetjük. A DTA görbéket folytonos vonallal, a dilatogramokat szaggatott vonallal ábrázoltuk. A hevítőmikroszkópos felvételeken csillaggal jelöltük az adott massa égetése szempontjából optimális hőmérsékletet.

A DTA görbék jelzik azokat a hőmérsékleti szakaszokat, ahol a szerves anyagok elégetése, a



1. ábra. A- és B-massa DTA és DS diagramja

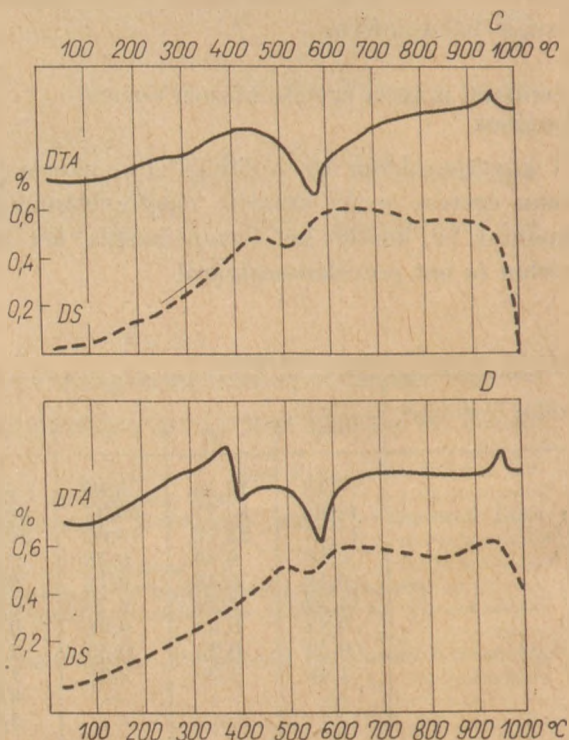


2. ábra. A- és B-massa hevítőmikroszkópos diagramja

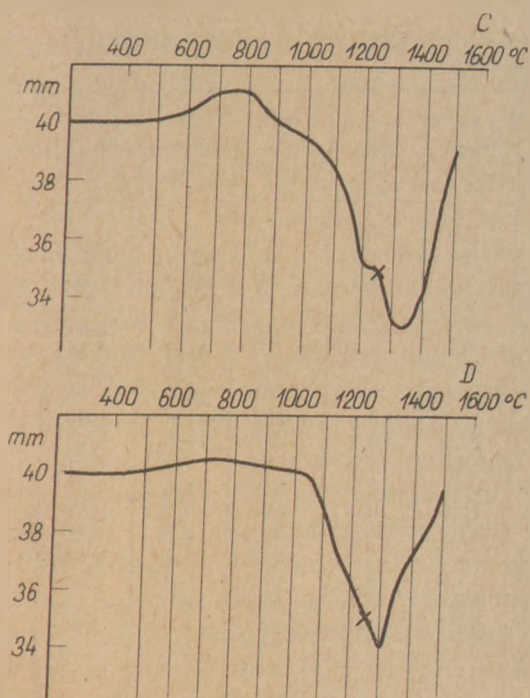
dehidroxiláció és dekarbonizáció történik. A DS görbék a hőtáguláson túl a modifikációs átalakulásokat is jelzik. A hevítőmikroszkópos diagramokon a hőmérséklet függvényében a méretváltozást ábrázoltuk. A görbe leszálló ága az égetési zsugorodást jelzi. A szinterelődés kezdetét, az olvadékképződés fokozódását a görbe hirtelen meredekre váló szakasza mutatja, a cserép teljes tömörödését, a maximális zsugorodást pedig a görbe legmélyebb pontja illetve szakasza az ún. égetési intervallum. Ezután következik a görbe felszálló ága, amely a másodlagos porozitás következtében előálló duzzadást jelzi.

Az 1. és 2. ábra az A- és B-massa DTA, DS és hevítőmikroszkópos felvételét tartalmazza. Az A-massa DTA görbéjén a dolomit kettős endoterm csúcsa jellegzetes, a B-masszában a kalciumkarbonát bomlására utal a 800 °C-os endoterm csúcs.

A DS görbéken is szembe tűnő a két csempe-massa különbözősége. A hevítőmikroszkópos diagramon a csillaggal jelölt pont a csempe égetéséhez szükséges optimális hőmérséklet, ahol minimális zsugorodású és nagy porozitású cserép képződik. Az A-massa égetésekor 1060 °C, a B-massa égetésekor pedig 1100 °C- égetési csúcshőmérséklet kívánatos, hogy a legmegfelelőbb tulajdonságú csempepét kapjuk. A hőmérséklet további emelésével mindkét görbén látható meredek szakasz gyors zsugorodást jelent. Különösen hirtelen zsugorodik az A-massa 1100 °C felett, 1180 °C-on pedig teljesen meglágyul és elterül. A B-massa zsugorodása



3. ábra. C- és D-massa DTA és DS diagramja



1. ábra. C- és D-massza hevítómikroszkópos diagram

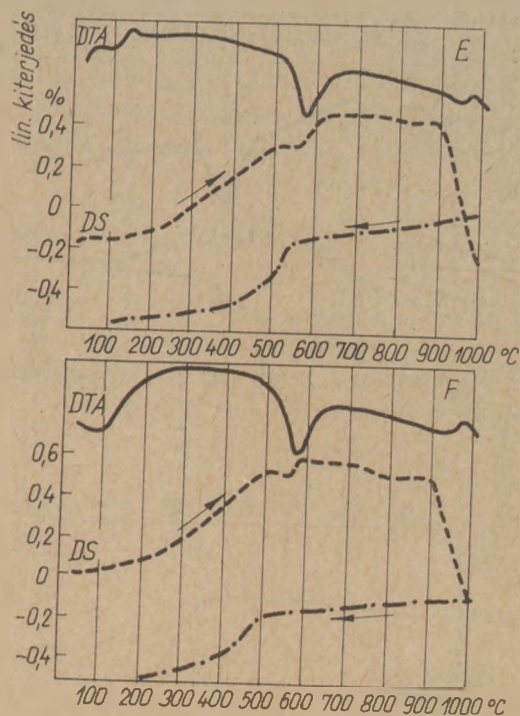
az optimális 1100 °C felett mérsékeltőbb és a lágyulás is csak 1300 °C-on következik be.

A 3. és 4. ábra a C- és a D-félporcelán massa DTA, DS és hevítómikroszkópos diagramját tartalmazza. A D-massza DTA diagramján 350—400 °C között mutatkozó exoterm csúcs szerves anyag elégését jelzi. A 4. ábrán csillaggal jelölt pont a félporcelán cserép képződéséhez szükséges optimális 1250 °C hőmérsékletet mutatja, ahol megfelelő szilárdságú és kisporozitású cserép képződik. Teljes zsugorodásuk, amint ugyancsak az ábrán látható, magasabb hőmérsékleten, 1300 °C-on következik be.

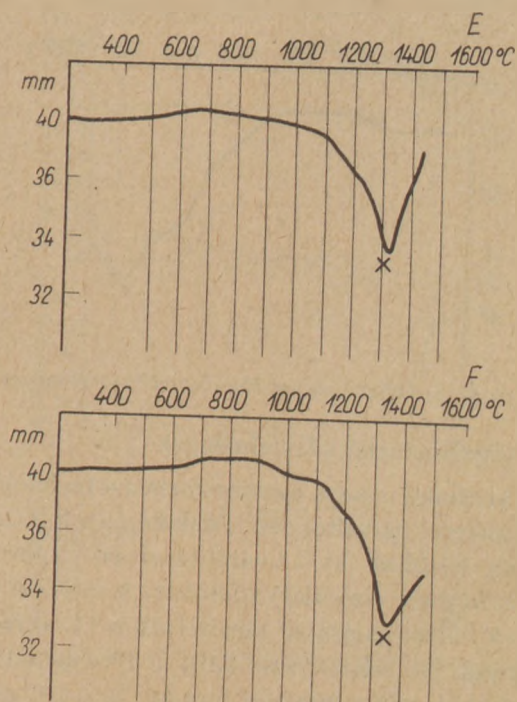
Az 5., 6., 7., 8. ábra az E-, F-, G- és H- kvarcbázisú porcelánmassza diagramját szemlélteti. Az E- és az F-massza DS görbéjén 600—900 °C között látható széles hát nagyobb mennyiségű illit jelenlétére utal. A 6. és 8. ábrán látható hevítómikroszkópos felvételeket összehasonlítva feltűnő az E-massza szűk és a G-massza tág égetési intervalluma, amely egyben azt is jelenti, hogy az E-massza esetében a porcelánra jellemző maximális zsugorodást 1320 °C-on elértük, a további hőmérséklet-emelés másodlagos pórusképződéshez, duzzadás-hoz vezet. Ezt a kb. 20 °C tartományban észlelhető minimum elérése után a görbe felszálló ága jelzi. Az F-massza égetésekor az E-hez hasonlóan viselkedik. A G-massza széles égetési intervalluma a 8. ábrán látható. Az 1330 °C-on elért tömörségét 1400 °C-ig megtartja, 1410 °C felett egész kismér-

tékü duzzadás lép fel. A H-massza zsugorodása általában lépcsőzetes, 1350 °C-on maximális, a duzzadás 1380 °C felett kezdődik.

A 9. és 10. ábrán láthatjuk az I- és a J- timföldtartalmú porcelánmassza diagramjait. Mindkettőre jellemző a kisebb hőtágulás, amit a DS-görbe mérsékelt emelkedése szemléltet. A hevítómikroszkópos felvételen közepes az égetési intervallum.



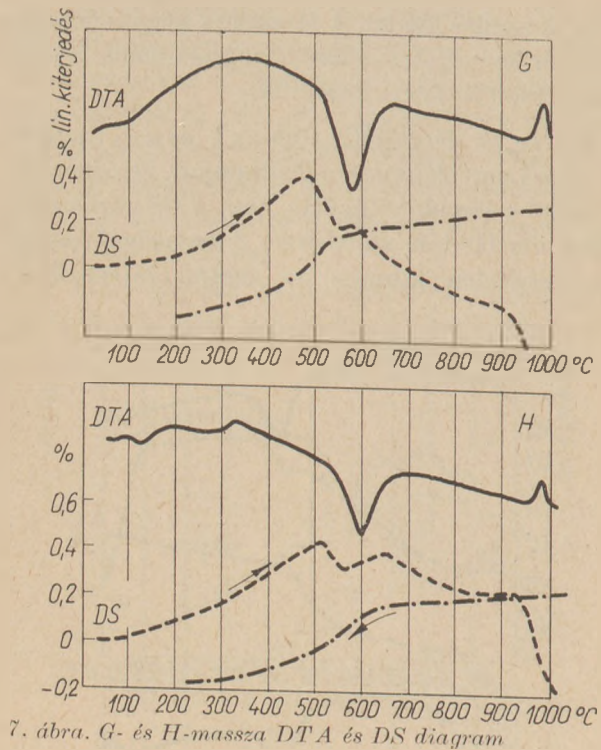
5. ábra. E- és F-massza DTA és DS diagram



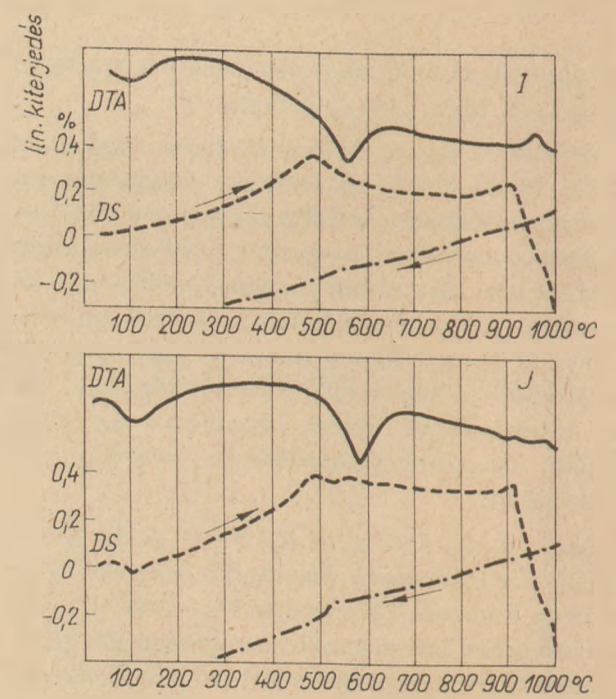
6. ábra. E- és F-massza hevítómikroszkópos iagram

A G massa hőmérséklettől függő technológiai tulajdonságai

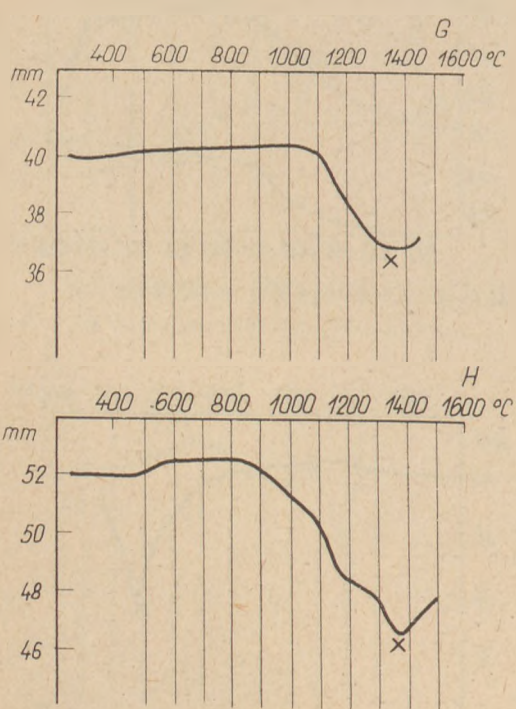
Hő-fok °C	Lin. zsug. %	Ø zsug. %	Hajl. szil. kp/cm ²	Vízfelvétel %	Térf. súly g/cm ³	Porozitás %
20	5,9	2,5	30	—	1,74	32,5
600	6,4	3,3	38	21,8	1,56	34,0
780	6,7	3,4	40	23,5	1,56	36,6
840	6,7	3,4	45	23,4	1,57	36,7
900	6,8	3,4	70	24,6	1,57	38,7
950	7,0	3,46	79	25,0	1,58	39,6
1000	7,1	3,4	80	25,3	1,58	40,1
1050	7,6	3,7	91	24,0	1,59	39,2
1100	8,7	5,4	131	21,8	1,68	36,7
1180	12,9	10,4	459	10,8	1,95	21,1
1200	13,0	11,4	501	9,4	1,99	18,7
1230	14,1	13,3	544	6,5	2,09	13,5
1250	15,6	14,3	664	4,3	2,20	9,4
1280	17,1	15,8	941	2,8	2,20	1,9
1300	17,2	17,8	1012	1,07	2,30	2,5
1320	17,8	18,8	933	0,16	2,40	5,1 +
1350	17,5	17,9	851	∅	2,45	3,5 +
1380	17,1	18,3	842	∅	2,45	3,1 +
1400	17,0	16,8	807	∅	2,38	5,5 +
1420	16,5	16,3	740	—	2,37	6,0 +



7. ábra. G- és H-massa DTA és DS diagram



9. ábra. I- és J-massa DTA és DS diagram



8. ábra. G- és H-massa hevítőmikroszkópos diagram

Égetéstechnológiai követelmények

A kerámiai massa égetése közben a technológiai paraméterek is változnak. Példaképpen a 2. táblázatban közöljük a G-kvarcházisú edényporcelán masszán mért vizsgálati adatokat. A táblázat adatainak felhasználásával készítettük a 11. ábra diagramjait. Az adatfelvétel 22% nedvességtartalmú masszából, vákuumsajtón formált 20×120 mm-es hengeralakú próbatesteken történt.

A 11. ábrán feltüntettük a hőmérséklet függvényében a

- a lineáris és keresztmetszeti zsugorodást,
- a vízfelvételt,
- a térfogatsúlyt,
- a porozitást,
- a hajlítószilárdságot és végül
- a hevítőmikroszkópos felvételt.

Az első égetéstechnológiai kérdés;

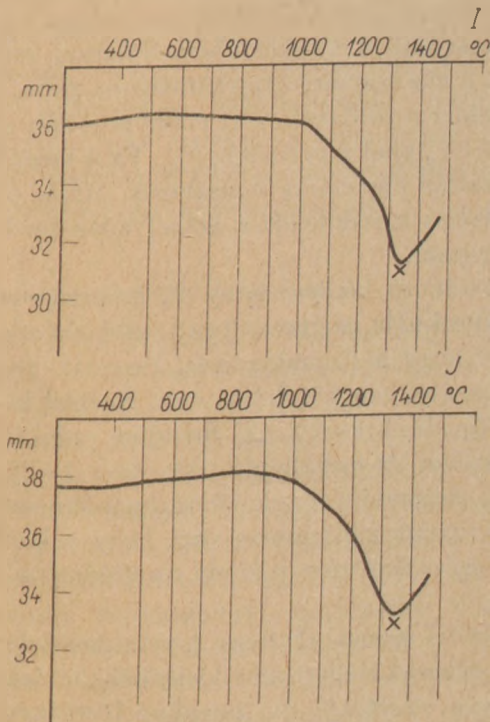
A porcelán zsengeleése

A zsengelees a vékonyfalú kerámiai termék előégetése azzal a céllal, hogy a mázolásához megfelelő nagyporozitású és közepes szilárdságú cserépet nyerjünk. A zsengelees hőfokát tehát alapvetően két tényező határozza meg: a porozitás és a szilárdság. A 3. táblázatban tüntettük fel a G-edényporcelán hőfoktól függő porozitás és szilárdság adatait, továbbá a derivatográfiás vizsgálat alkalmával észlelt termogravimetrikus súlyvesztéseket.

A 3. táblázat adataiból látható, hogy a massa porozitása 1000 °C-ig növekszik, csak 1050 °C-tól kezd csökkenni. A TG adatok alapján ugyancsak látszik, hogy 1000 °C-ig a súlyvesztéssel járó reakciók zöme befejeződik, egyensúly áll be. A szilárdság 850 °C-on alig másfélszerese, 1000 °C-on több mint kétszerese és 1100 °C-on négyszerese a szárított massa szilárdságának. A nagyporozitású és megfelelő szilárdságú féltermék előállítására érdekében a zsengelees hőfokát 1000 °C ± 50 °C intervallumban célszerű beállítani.

A zsengelees kemence csúshőmérsékletét azért sem tanácsos alacsonyabbra állítani, mert az alagútkeleencek kb. 1 m² keresztmetszetű hasznos égető terében, különösen 1000 °C alatt, rossz a hőkiegyenlítődés, a boltozat és a rakomány közepontja között gyakori a 100 °C hőmérséklet-különbség.

Ha a boltozatban mért hőmérséklet 850 °C, a rakomány közepén kb. 750 °C, tehát itt a zsengelees cserépet kis porozitású és alacsony szilárdságú lesz.



10. ábra. I- és J-massa hevítőmikroszkópos diagram

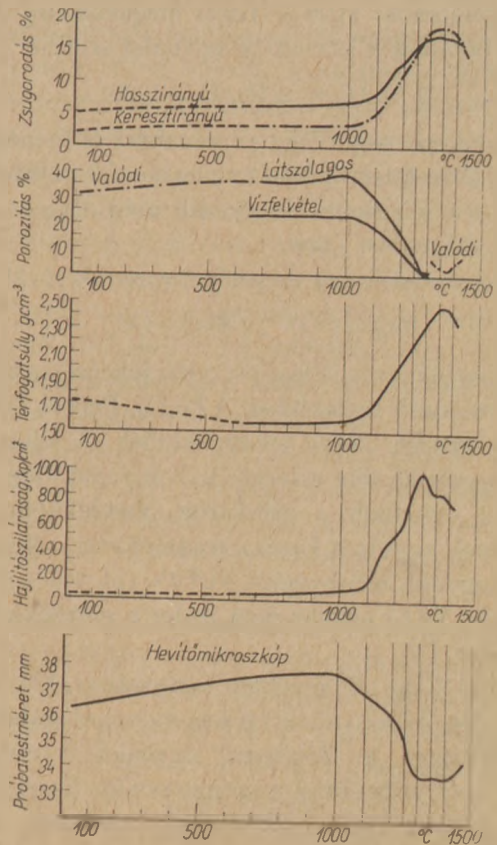
1000 °C-os boltozati csúshőmérséklet mellett a rakomány közepe is eléri a 900 °C-t, ami megfelelő porozitású és szilárdságú cserépet eredményez.

A porcelán redukáló égetése

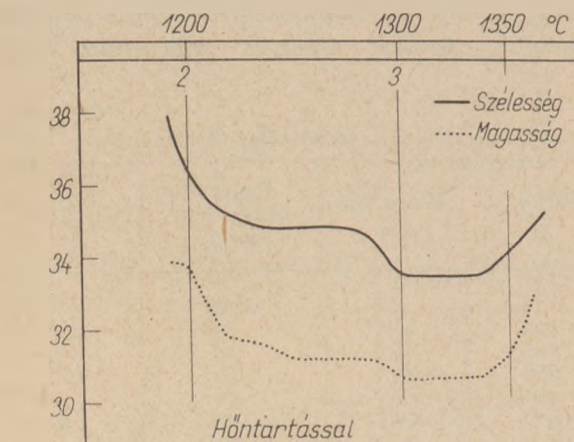
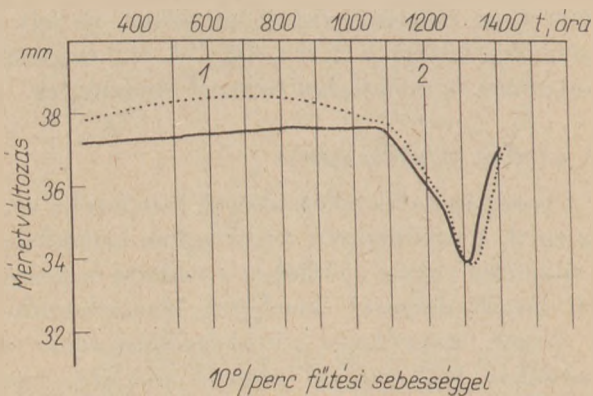
A porcelán redukáló égetésének kettős célja van. Az egyik a maximálisan tömör cserépet kialakítása. A tömörség elérése érdekében a vasoxid bomlását kell megakadályozni, amelynek bomlásterméke, az oxigén, másodlagos pórusképződést okoz. A masszában levő vasoxid hematit alakjában van jelen. Az 1000 °C körül zsengelees cserépet jellegzetes rózsaszínű zömök, tűzpiros, romboédere hematit kristályok okozzák, amelyek mikroszkóp alatt

3. táblázat
G-massa tulajdonságai a zsengeleesi tartományban

Hőfok, °C	Porozitás, %	Hajlítószilárdság, kp/cm ²	TG, %
20	32,5	30	—
600	34,0	38	8,6
850	36,7	45	2,7
900	38,7	70	1,8
950	39,6	79	—
1000	40,1	80	1,0
1050	39,2	91	—
1100	36,7	131	1,3

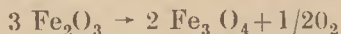


11. ábra. A G-massa technológiai és hevítőmikroszkópos diagramja a hőfok függvényében



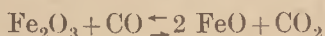
12. ábra. Az F-massza hevítőmikroszkópos diagramja 10°/perc fűtési sebességgel és hűntartással

megfigyelhetők. 1100 °C felett megkezdődik a hematit bomlása a következő egyenlet szerint:



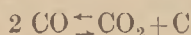
A bomlás sebessége függ a nyomástól és hőmérséklettől. Ha a felszabaduló oxigén a szinterelődés folyamán a pórusokba bezáródik másodlagos porozitást, duzzadást okoz.

Ezt szándékozunk megelőzni a redukcióval.



A redukció másik célja a porcelán jellegzetes kékesfehér színének kialakítása. A Fe_3O_4 , FeO és FeTiO_3 barna, szürke illetve fekete színűek. A kétértékű vasvegyületek alig színező, halványzöld vagy kék színnel oldódnak a szilikátok olvadáskor [1]. Mindezek együttes hatása eredményezi a kékesfehér, nagyobb mennyiségű FeTiO_3 (pl. 0,6% Fe_2O_3 és 0,2% TiO_2) jelenlétében pedig a szürkés porcelán színt. [2]

A redukciós hőmérséklet tartományt két érték határolja. Az alsó határt a szénmonoxid stabilitása szabja meg. A Boudouard egyenlet értelmében 1000 °C-on már stabil a szénmonoxid. Ezzel szemben 400—900 °C-ig a következő egyenlet szerint bomlik:

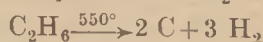
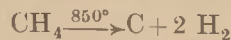


4. táblázat

G-massza tulajdonságai a redukciós tartományban

Hőfok, °C	Zsugorodás, %	Vízfelvétel, %	Porozitás, %
1000	7,1	25,3	40,1
1200	13,0	9,4	18,7
1250	15,6	4,3	9,4

A bomlás koromképződéshez vezet, amelyet a porózus kerámiai cserép fokozott mértékben katalizál. A metán és más szénhidrogének tökéletlen égése ugyancsak szénkiválást eredményez [3]:



Az égetés 1000 °C alatti szakaszában, a helytelen tűzvezetés következtében kivált szén elégetésének sikere nagyon bizonytalan, mert a redukciós atmoszféra és a szinterelődés egyidejűsége mellett a szén bezáródik a kerámiai cserépbe.

A redukció kérdésének tanulmányozásához ismét a G-edényporcelán masszán felvett adatokat vettük alapul. A 4. táblázatban 1000—1250 °C-ig a massa szinterelődésére jellemző adatokat tüntetjük fel:

A táblázat adataiból és a hevítőmikroszkópos diagramból (11. ábra) látható, hogy 1000 °C felett növekvő sebességgel megindul a szinterelődés, a massa nagy mértékben zsugorodik, porozitása csökken. A redukció felső határát a pórusok záródása szabja meg. Amikor a szinterelődés előrehaladásával a pórusok szűkülnek, az átvezető porozitás megszűnik, a redukciót be kell fejezni, mielőtt a cserép a gáz számára átjárhatatlanná válik. Ez a hőmérséklet a példának vett edényporcelán esetében 1250 °C, ahol a porozitás 9%. Ez a megállapítás mázatlan porcelánra vonatkozik. Mázatlan porcelán esetében a redukciót a mázolvadás kezdetéig kell befejezni.

A következő kérdés: hány % szénmonoxiddal redukáljunk? Ha megnézzük az 1. táblázat adatait, látható, hogy a finomkerámiai masszák vasoxid tartalma általában 1% körül van. Égetési kísérleteket végeztünk 1—6% CO tartalmú redukáló atmoszférában, és megállapítottuk, hogy 1—2% CO teljesen elegendő a redukcióhoz, ha a kemencében olyan intenzív gázáramlás van, hogy a kerámiai cserép egész felületén sokszor cserélődnek a füstgázok.

Az üzemi kemencék nagy keresztmetszete és a sűrű rakásmód mellett nem kielégítőek az áramlási viszonyok, ezért 4% CO tartalmú füstgázzal történő redukció is megengedett.

A fűtés sebessége és a hőntartás

Megvizsgáltuk az E, F, G, H, I és J porcelánmasszák zsugorodását a fűtési sebesség függvényében. Példaképpen bemutatjuk az F-massza hevítőmikroszkópos felvételét 10 °/perc fűtési sebességgel és hőntartással, 12. ábra. Az első felvételen a massa 1300 °C-on eléri maximális zsugorodását és 1330 °C-ig megmarad ebben az állapotban, a duzzadás 1330 °C felett kezdődik.

A második felvétel készítésekor a kemence hőfokát úgy szabályoztuk, hogy a hőmérséklet 1200 °C-ról 1350 °C-ra 1,5 óra alatt 1,66 °/perc sebességgel emelkedjék. A görbén látható, hogy nagyon lassú hőkezeléssel, mintegy hőntartással is csak az adott hőmérsékleti intervallumra jellemző zsugorodást lehetett elérni.

Az 1200—1300 °C közti szakaszon az első 20 perces hevítés alatt elért zsugorodás a további 30 perc alatt nem változott. Az utolsó 10 perc alatt, amikor a hőmérséklet 1300 °C közelébe ért, fokozódott a zsugorodás, 1300 °C-on elérte a maximumot, további 30 perces hőntartás mellett 1330 °C-ig a zsugorodás nem változott, 1350 °C közelében megkezdődött a duzzadás. A két hevítőmikroszkópos felvételtől arra következtethetünk, hogy az optimálisnál alacsonyabb hőmérsékleten hőntartással is csak megközelíteni lehet a teljes zsugorodást.

A kerámiai termék optimális technológiai tulajdonságai kialakításához szükséges hőkezelés

Vizsgálódásaink során kerestük, hogy a porcelánmasszák milyen hőmérsékleten érik el a legfontosabb technológiai tulajdonságaik optimumát. Műszaki porcelán esetében a szilárdságot, edényporcelán esetében a fehérséget tartottuk a legfontosabb technológiai követelménynek.

A műszaki porcelán szilárdsága

A példának bemutatott G-kvarcbázisú porcelánmassza a maximális hajlítószilárdságot (1012 kp/cm²) 1300 °C-on, a zsugorodást (17,8%) 1320 °C-on, a térfogatsúlyt (2,45 g/m³) 1350 °C-on éri el. Tehát az optimális technológiai paraméterek nem azonos hőmérsékleten alakulnak ki. A fenti adatok között legjellegzetesebb a szilárdság, amely a teljes zsugorodáshoz szükséges égetési intervallumnál alacsonyabb hőmérsékleten maximális. Többféle műszaki porcelán masszán megfigyeltük, hogy a fuchsinra tömör, tehát az átvezető porozitással már nem rendelkező porcelán szilárdsága nagyobb, mint a teljes zsugorodásig égetetté.

Ennek magyarázatát részben az irodalomból, részben saját megfigyeléseink alapján a következőkben adjuk.

A porcelán szerkezetét — amint ismeretes — üvegfázis, ebben finoman diszpergált kristályfázis és a kristályokéhoz hasonló méretű ugyancsak finoman diszpergált gázfázis, pórus alkotja. A szinterelődés előrehaladtával egyre csökkenő, végül egészen minimális, zárt, primer pórus-térfogattal rendelkezik a porcelán. Ez a kis térfogatszázalék zártporozitás idegen fázis. A porcelán üveges alapanyagába ágyazott mindenféle finomdiszperzitású idegen fázis szilárdság növekedéshez vezet, mert növeli az eltéréshez szükséges munkát azáltal, hogy a mikrorepedések az idegen fázis határán megállnak, vagy legalább is irányt változtatnak [4].

Egy adott porcelánmassza nyersanyag- és szemeseösszetétele továbbá az adott nyersgyártási technológia eredendően meghatározza az égetett cserép lehetséges maximális szilárdságát. Az utóbbi azonban az égetési technológiával is lehet befolyásolni. A porcelán szilárdságának alapvető kritériuma a minél nagyobb mennyiségű kristályfázis.

Az égetési intervallumon belül, az égetés előrehaladtával a kristályfázis csökken, mert az olvadt állapotban levő üvegfázis oldja a kvarc és a szekundér mullit kristályokat [5].

A példaképpen bemutatott G-massza esetében, amikor 1350 °C-on elértük a maximális térfogatsúlyt és minimális porozitást, a hajlítószilárdság az 1300 °C-on mérthez képest 15%-kal csökkent. A hőmérséklet további növelésével az égetési intervallum végén 1410 °C-on az előzőkhöz képest 25%-kal csökkent a hajlítószilárdság. 1410 °C-on már csökken a térfogatsúly és nő a valódi porozitás, annak jeléül, hogy a megnövekedett kis viszkozitású olvadékból másodlagos pórusképződés történt. A szilárdságcsökkenést a kisebb szilárdságú üvegfázis és a kitágult pórusok okozzák.

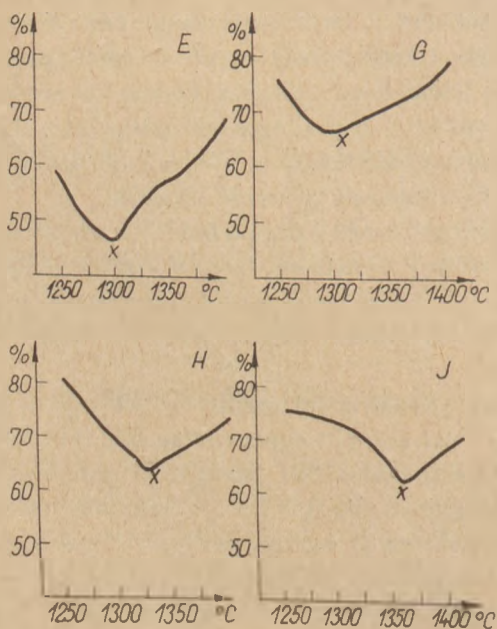
Nagyszilárdságú műszaki porcelán égetését tehát célszerű úgy irányítani, hogy a szinterelődési tartományon belül lassú fűtéssel közelítsük meg az égetési intervallum elejére beállított csúcshőmérsékletet.

A szinterelődési tartományon belül lassú fűtéssel kívánjuk elérni, hogy a vastag falú szigetelő teljes keresztmetszetében felvegye a porceláncserép képződéséhez szükséges hőt. A csúcshőmérsékleten hőntartást nem javasolunk, mert az üvegfázis oldja a szilárdsághordozó kristályfázist, főleg a kvarcot. Amint láttuk a túlégetés szilárdság csökkenéséhez vezet, amit a kristályfázis csökkenése és a másodlagos pórusképződés okoz.

Hőfok, °C	E	G	H	I
1250	56,68	75,50	77,40	70,90
1300	47,40	67,44	65,33	70,38
1320	54,75	65,51	64,30	68,80
1350	61,14	68,00	70,32	61,85
1400	67,85	76,49	73,92	70,00

Az edényporcelán fehérsége

Az edényporcelánnal szemben támasztott legfontosabb technológiai követelmény a fehérség és a transzparencia. Zeiss-féle leukométerrel megvizsgáltuk [1] az E-, a G-, a H- és a I-masszából különféle hőmérsékleten gázfűtésű kemencében, 4% CO tartalmú redukáló atmoszférában égetett mázatlan próbatesteket. A mérési adatokat az 5. táblázat tartalmazza. A magnéziumoxid etalonhoz (86, 49) viszonyított fehérséget a hőmérséklet függvényében ábrázoltuk 13. ábrán. A fehérségi diagramokon megfigyelhető, hogy a görbe mélypontja mind a négy porcelán esetében az égetési intervallum elejére esik, itt a legkevésbé fehér a porcelán. Az intervallum előtt, ahol a primér porozitás van, fehérebb a cserép, de még nem porcelán, mert nem égett tömörre. Az égetési intervallum vége felé és azon túl ismét növekszik a fehérség, és ezzel együtt a másodlagos porozitás. Edényporcelán esetében a szilárdság nem elsőrendű követelmény, a fehérség viszont az. Az edényporcelán fehérségének növelése érdekében célszerű az égetési intervallum végére beállítani a csúcshőmérsékletet. A csempe és félporcelán égetéséhez kívánatos optimális égetési csúcshőmérsékletről, már az 1. fejezetben megemlékeztünk.



13. ábra. Porcelánmasszák fehérsége a hőmérséklet függvényében

Befejezésül még egyszer hivatkozunk a hevítő-mikroszkópi felvételek alapján készített diagramokra. A 6., a 8. és a 10. ábrákat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a porcelán masszák zsugorodása általában 1000 °C-on kezdődik. Nagyobb mérvű zsugorodás, olvadékképződés és szinterelődés általában 1200 °C-on kezdődik. A zsugorodás további sebessége, a teljes zsugorodás hőfoka és az égetési intervallum masszánként különböző. A G-massza vizsgálati adataival alátámasztott fenti megállapítások, amelyek a zsengélés hőfokára, a redukció kezdeti és végső hőmérsékletére, a porcelán szilárdságára és fehérségére vonatkoztak, a hevítőmikroszkópos felvételek alapján általánosíthatók, azaz más masszákra is alkalmazhatók, azok égetési tulajdonságainak figyelembevételével.

Irodalom

- [1] Dietzel: A porcelán fehérsége. Berichte DKG 1969. 9.
- [2] Rieke R.—Faust W.: A porcelán elszíneződésének okai. Berichte DKG 1929. 5.
- [3] Tuleff: A tömörre égetés során fellépő jelenségek. L'industrie céramique 1968. 8.
- [4] Straub: A kerámiái anyagok szilárdságával kapcsolatos megfontolások. Berichte DKG 1969. 6.
- [5] Schüller: Elektronmikroszkópos kutatás a aT—QT rendszerben. Stenag Nachrichten 1961. 9.

Somodi Zs.: A finomkerámiái égetés néhány kérdése

A szerző tíz finomkerámiái massza égetésének folyamatát hevítőmikroszkópos vizsgálattal kíséri. Ezek és egyéb technológiai jellegű vizsgálatok alapján meghatározza a zsengélés, a redukció kezdeti és végső hőmérsékletét, továbbá a csempe, a félporcelán, a műszaki és az edényporcelán optimális technológiai tulajdonságainak kialakításához szükséges égetési csúcshőmérsékletet.

Шомоди, Ж.: Некоторые вопросы обжига в тонкой керамике

Автор исследует процессы обжига десяти тонкокерамических масс с помощью нагревательного микроскопа. На основании этих, а также на основании других исследований технологического характера определяет предварительный обжиг, начальную и конечную температуру восстановления, а также максимальные температуры обжига, необходимые для формирования оптимальных технологических свойств кафельной плитки, полуфарфора, технического фарфора и посуды.

Somodi, Zs.: Einige Fragen des Brennens in der Feinkeramik

Es wird der Brennprozeß von zehn feinkeramischen Massen durch eritzungsmikroskopische Untersuchungen verfolgt. Aufgrund dieser und anderer Untersuchungen technologischen Charakters wird die Anfangs- und Endtemperatur des Biskuitbrennens und der Reduktion, weiterhin die nötige maximale Brenntemperatur zur Erzielung der optimalen technologischen Eigenschaften von Fliesen, Halbporzellanen, technischen und Geschirrporzellanen bestimmt.

Somodi, Zs.: Some Problems of Firing in the Industry of Ceramic Whitewares

The firing process of ten bodies was followed by hot-stage microscopic tests. These, jointly with other technological tests enabled the determination of optimum temperatures of bisque and glost firing and the initial and final temperatures of reduction in case of wall tile, vitreous china, technical and household porcelain.

Nyerslisztkeverés szabályozási köre a cementiparban*

WILD PANER, H. — KUHS, R.

Klöckner-Humboldt-Deutz AG, Werk Humboldt, Köln, NSZK

Bevezetés

Sok esetben szükséges a cementiparban a nyersliszt keverését automatikusan szabályozni. Az egyenletes cementnyersliszt keverés előfeltétel a forgókemence kedvező üzemi viszonyai számára, az üzem zavartalan menete, a teljesítmény és a minőség szempontjából. A keverés szabályozást a Klöckner-Humboldt-Deutz AG. is megvalósította.

Az automatikus cementnyersliszt szabályozás alkalmazása előtt a rendszeranalízis során megoldandó kérdések a következő témaköröket fogják át:

Lelőhelyvizsgálat: A rendelkezésre álló nyersanyag felhasználási lehetőségeit és a nyersanyag előhomogenizálás esetleges szükségességét deríti fel.

Gyártástechnológiai: A nyersanyag fizikai és kémiai sajátosságai alapján a technológiai eljárást meg lehet határozni.

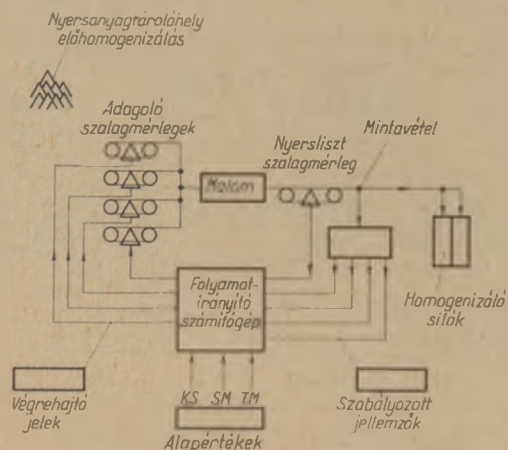
Gépi berendezések: A gyártástechnológiai eljárás meghatározása után a gépek kiválasztása lehetővé válik.

Mérendő jellemzők és műszerek: A gyártástechnológiai eljárással és a kiválasztott gépekkel összehangolva választandók ki.

Szabályozási körök: A folyamatirányító rendszer specifikálása a programokkal.

Ez az öt terület — a nyersanyagelőhely vizsgálata, a gyártástechnológiai eljárás meghatározása, a gépi berendezések kiválasztása, a műszerezés kiválasztása és a folyamatirányító számítógép specifikálása az automatikus nyerslisztkeverés szabályozásnál azonos fontosságú.

* Az előadás a X. Szilikátipari Konferencián hangzott el.



1. ábra. Készüléktechnikai példa a nyersliszt szabályozási körhöz

Berendezések a nyerslisztszabályozási körben

Az 1. ábrán van megadva a nyerslisztszabályozási körre egy készüléktechnikai példa.

Ez a következő részekből áll:

Adagoló szalagmérlegek

4 nyersanyaghoz (pl. magas CaCO_3 tartalmú mészkő, alacsony CaCO_3 tartalmú mészkő, agyagpala, piritpörk)

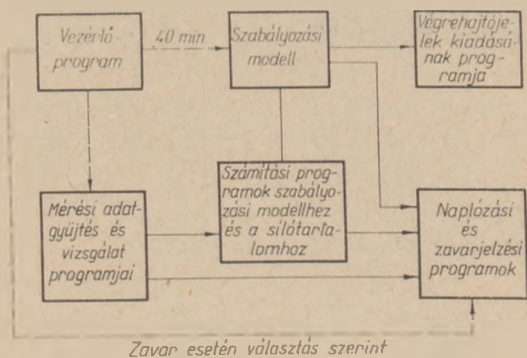
Malom és szállító berendezések

Nyerslisztszalag mérleg a homogenizáló silóba szállított nyersliszt mennyiségének súlyszerinti meghatározására.

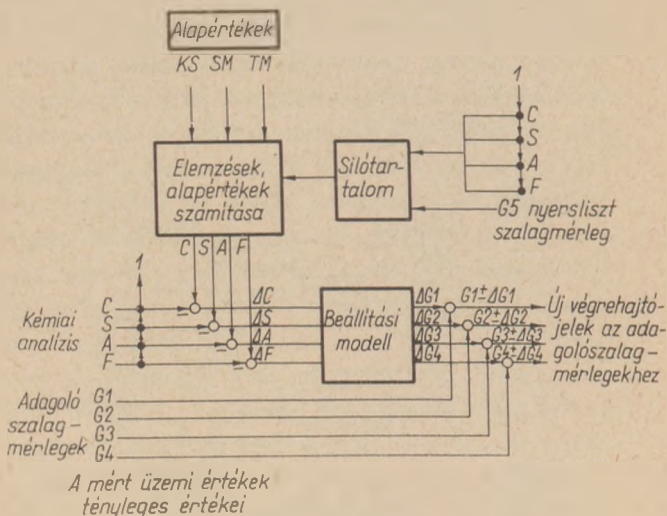
Homogenizáló silók egy-egy siló töltet nyersliszt kémiai összetétel-ingadozásainak kiegyenlítésére.

Mintavétel reprezentatív minta vételére a silóhoz menő nyerslisztáramból és mintaelőkészítés a nyersliszt röntgenfluoreszcenciás analízátorral történő gyorskémiai analíziséhez a korrektebb mérés biztosítására.

Folyamatirányító rendszer mért értékek és zavarjelzések átvételére a folyamatból, alapértékek be-



2. ábra. Programok a folyamatirányító rendszerben



3. ábra. A szabályozási modell blokkdiagramja

adására a nyerslisztkeveréshez, a matematikai modellből kiszámított végrehajtó jelek kiadására (pl. a nyerslisztkeverési kör adagoló berendezéséhez), naplók kinyomtatására írógépen keresztül és természetesen az ahhoz szükséges programok lefuttatására.

A 2. ábrán vannak ábrázolva a folyamatirányító számítógépben tárolt programok. A bevitt vezérlő-program meghatározza a programok futtatásának időbeni sorrendjét a mérési adatgyűjtő és vizsgáló, a homogenizáló silók tartalmát számító, a keverékszabályozáshoz szükséges jellemzőket számító, a szabályozási, az adagoló szalagmérlegek végrehajtó jeleit kiadó, valamint az üzem és üzemzavar naplót kiadó programokra.

A 2. ábrán azoknak az időintervallumoknak a körülbelüli hossza van percekben megadva, amelyek alatt az egyes programokat a vezérlőprogram futtatja.

A nyerslisztkeverés jellemzői és modelljei

A cementnyersliszt jellemzői az I. táblázat szerint különböző csoportosításban adhatók meg. Az I. csoport — telítési tényező, szilikát modulus, alumi-

nát modulus — meghatározza a minőséget, az égethetőséget és a tapadási viselkedést. A II. csoport a klinker ásványokra vonatkozik, Bogue szerint. Ezek a klinker (nyersliszt) minőségét az ásványi összetétel alapján elméletileg határozzák meg. A III. csoport adatai — a nyersliszt kémiai analízisének értékei — a kötőanyag viselkedését adják meg, anélkül, hogy közvetlenül következtetni lehetne a minőségre és az égethetőségre.

I. táblázat

A cementnyersliszt-keverés jellemzői

I. csoport Kühl	II. csoport Bogue	III. csoport Analizálási értékek
KS SM TM	C3S C2S C3A C4AF	CaO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃

A következőkben röviden megvilágítjuk a nyersliszt keverékszabályozást az I. csoport jellemzői szerint. A telítési tényező, a szilikátmodulus és az alumínátmodulus szerinti keverés számításnál a nyerslisztben levő szennyeződések figyelembe veszik, ezzel szemben a II. és a III. csoport szerinti számításnál messzemenően merev alapértékek vannak előre megadva anélkül, hogy a nyersanyagokban levő ingadozó mennyiségű egyéb vegyületeket, mint pl. MgO-t, alkáliakat és további lehetséges komponenseket figyelembe vennék.

A 3. ábrán a szabályozás matematikai modellje van ábrázolva. Az üzemi értékeket, — tehát az analízis értékeit (C, S, A, F), az adagoló szalagmérlegek és a nyersliszt szalagmérleg szállítási teljesítményeit ($\dot{G}_1, \dot{G}_2, \dot{G}_3, \dot{G}_4, \dot{G}_5$) a modell megkapja. Az I. csoport szerinti alapértékekből a máris a silóban található nyersliszt figyelembe vétele mellett a rendszer kiszámítja az oxidok új alapértékeit.

Ezeket az értékeket a malom utáni nyersliszt tényleges oxidos összetételével a rendszer összehasonlítja. Ebből adódnak a $\Delta C, \Delta S, \Delta A,$ és ΔF eltérések az alapértékek és a tényleges értékek között.

Ezekből a beállítási modell meghatározza az adagoló szalagmérlegekhez a $\Delta \dot{G}_1, \Delta \dot{G}_2, \Delta \dot{G}_3, \Delta \dot{G}_4$ korrekciókat. Az új végrehajtó jeleket az adagolószalagmérlegek számára megkapjuk, ha a kiszámított korrekciókat előjelüktől függően az eddigi végrehajtó jelekhez hozzáadjuk, vagy kivonjuk.

A kívánt keverési arány eléréséhez kiszámított szállítási teljesítményeknek megvalósíthatónak, azaz pozitívnak kell lenni, a pozitív szállítási teljesítmények a 4. ábra szerint alakulnak.

Az I. nyersanyag kémiai analízise

Nyersanyag száma	1	2	3	4
C	51,03	42,16	5,95	2,60
S	5,33	17,77	56,45	13,83
A	1,19	3,00	16,76	4,82
F	0,46	0,83	5,95	66,60

Ezen az ábrán a megengedett szabályozási tartomány, amelyben a megoldások pozitívak, a szilikátmodulus és az alumínátmodulus konstans telítési tényező mellett van ábrázolva.

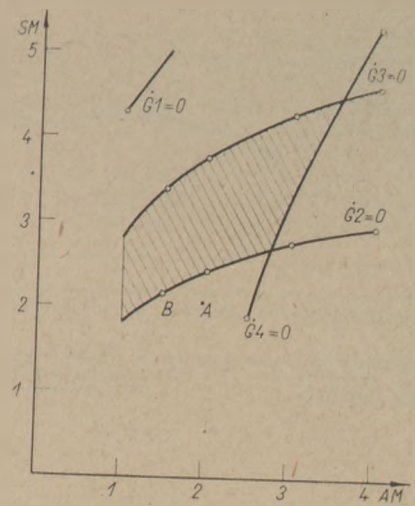
Ha az alapértékek a megengedett tartományon kívül az A pontban fekszenek, úgy kereső eljárással határozzunk meg egy olyan B pontbeli megoldást, amelynek értelme van. Ez esetben a szilikát és — alumínát — modulust a programban rögzített határokon belül változtatjuk. A program tehát szilikát és -alumínátmodulus szempontjából az adott nyersanyagokhoz illeszkedik. A modulusok behatárolásával meghatározott tartományban kedvező feltételek választhatók a nyersliszt égethetőségére és a tapadási (Ansatz képződési) viszonyokra. A telítési tényező változása is megengedhető bizonyos tartományban, ha a kőbánya viszonyai, vagy a kereskedelmi érdekek ezt követelik, pl. 90-től 93-ig normál cementnél, 93-tól 96-ig nagy szilárd-ságú cementnél és 96-tól 98-ig az igen nagy szilárd-ságú cementnél. Ennél az eljárásnál csupán az szük-séges, hogy az egyik anyag kémiai összetétele az alapérték felett, a másiké az alapérték alatt legyen. Az anyagösszetétel-ingadozás periodusidejének lényegesen nagyobbak kell lenni, mint a szabályozott szakasz holtidjének és időállandójának. A nyersliszt-homogenizálás teljesítőképességét figyelembe kell venni.

A II. nyersanyag kémiai analízise

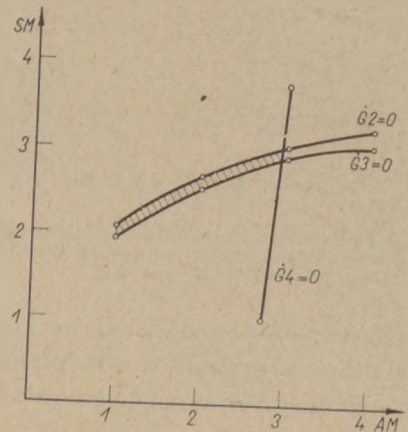
Nyersanyag száma	1	2	3	4
C	47,24	35,12	7,63	2,60
S	11,14	22,39	52,63	13,83
A	2,37	7,16	17,72	4,82
F	0,8	2,51	6,23	66,60

Az 5. ábra a pozitív megoldások tartományát mutatja egy azonos előfordulásból származó nyersanyagkombinációra mint a 4. ábra. A szabályozási tartomány itt igen keskeny. Ebből az következhet, hogy az előre megadott szilikát- és alumínátmodulust nem lehet betartani.

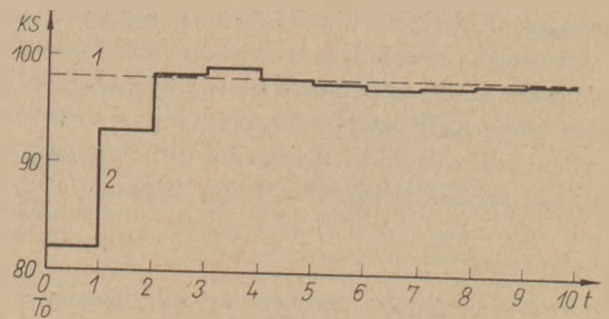
Ha a nyersanyagok összetétele — mint ebben a két esetben is — erősen ingadozik, vagy a nyersanyagok beszerzésénél (jövesztésénél) kell külön intézkedéseket tenni, vagy nyersanyag előhomogenizálást kell előírni. Ezáltal lehet aztán a



4. ábra. Szabályozási tartománya I. nyersanyaghoz
Abszcissza: alumínátmodulus; ordináta: szilikátmodulus; telítési tényező=100; F szabályozási tartomány



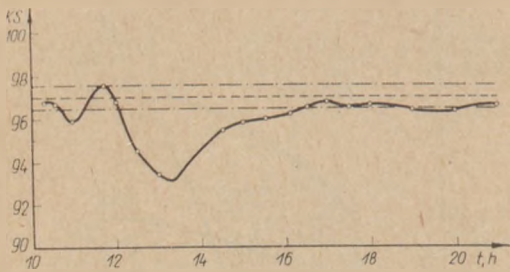
5. ábra. Szabályozási tartomány a II. nyersanyaghoz
Abszcissza: alumínátmodulus; ordináta: szilikátmodulus; telítési tényező=98%; F szabályozási tartomány



6. ábra. Nyerslisztkeverés szabályozásának szimulációja
Abszcissza: a silók töltési ideje (1 egység=0,45 óra). Ordináta: telítési tényező; 1-es vonal alapérték, 2-es vonal tényleges érték

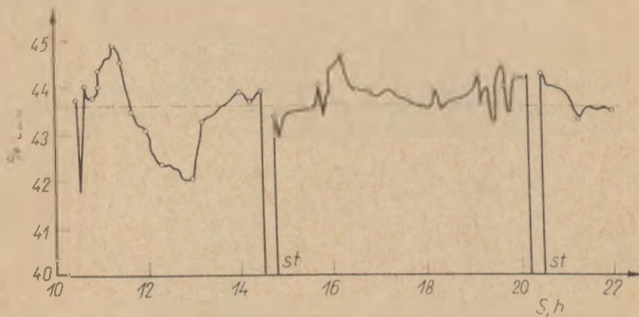
nyersliszt kívánt minőségét az automatikus szabályozással biztosítani.

Hogy a meghatározott üzemviszonyokhoz jó illeszkedési lehetőséget kapjunk, a programokban az állandók sorozata van betervezve, pl. az anyag típusok adatai, a megengedett maximális korrekciók a telítési tényezőre, az alumínátmodulusra és a szilikátmodulusra, a végrehajtó jelek tartománya (vagy a beavatkozási tartomány) és az idő két beavatkozás között.



7. ábra. Nyerslisztkeverés szabályozási körének üzemi eredményei

Abscissza: silótöltés (idő órában); ordináta: telítési tényező;
KS alapértéke = 97,0 ± 0,5; ——— KS tényleges értéke;
- - - - - KS alapértéke; - · - · - KS megengedett eltérése az alapértéktől



8. ábra. A CaO-tartalom ingadozása a malom után a silótöltés alatt

----- az RFA készülék által mért CaO-tartalom a malom után;
- - - - - a CaO tartalom középértéke a silóban; St az RFA készülék hitelesítése. Abszcissza: silótöltés ideje órában

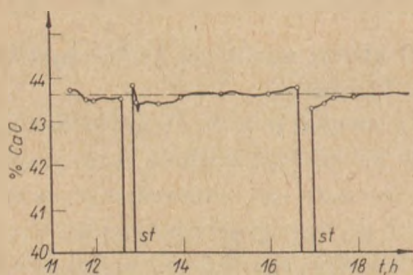
A szükséges szabályozási modell hatáosságának megvizsgálására a gyakorlati alkalmazás előtt a nyersliszt-szabályozást szimulált üzemben kipróbálják.

A 6. ábra mutat egy példát.

Ennél a szimulációnál a T_0 időpontban a nyersanyagok összetétele a bunkerekben ugrásszerűen megváltozik. A szabályozott szakasz holtideje után az automatikus szabályozás be tud avatkozni és a szabályozott jellemzőt — ebben az esetben a silóban levő nyersliszt telítési tényezőjét kb. 2—3 szabályozási lépéssel alapértékre tudja állítani.

Eredmények

A teljes nyersliszt-szabályozási kör üzeménél a 7. ábrán adott értékek adódnak a telítési tényezőre a siló 14 órai töltése után.



9. ábra. A nyersliszt CaO-tartalmának ingadozása a homogenizálás után

----- a CaO-tartalom középértéke a silóban; St az RFA készülék hitelesítése. Abszcissza: mérés időpontja órában

A 8. ábra mutatja a CaO tartalom ingadozását a malom után mérve. A siló homogenizálása után ugyanazt a nyerslisztet megégyszer mérik. Ebből adódik — mint az a 9. ábrán látható — hogy egyenletes minőségű nyerslisztet kaptunk.

Az itt ismertett nyersliszt-keverés szabályozás csak egy példa a cementipar automatizálási lehetőségeire. Gyakorlatilag ma a cementgyártás valamennyi részfolyamata automatizálható.

Wildpaner, H.—Kuh, R.: Nyerslisztkeverés szabályozási köre a cementiparban

A címben megjelölt iszapkeverők szabályozóköréi a következőkből állnak: adagolók, anyagmozgató berendezések, nyersliszt-érők, a nyersliszt súlyellenőrzése, röntgenfluoreszcencia-készülék a nyersliszt vegyelemzéséhez, homogenizáló siló, valamint folyamatszámító-gép szabályozó és ellenőrző programmal. Az előadás első sorban a szabályozásnak azokat a matematikai modelljeit taglalja, amelyek lehetővé teszik a cement-nyersliszt keverésének meghatározott jellemzők szerinti szabályozását. Ezután szól az ismertett szabályozási modellek alkalmazási lehetőségeiről. Példákon mutatja be a szabályozási modellek tesztelésére használt szimulációk, valamint az üzemi eredmények összehasonlításának eredményeit. Befejezésként a nyersliszt-szabályozókörök egyes elemeivel kapcsolatban szerzett tapasztalatait ismerteti, és megadja a szabályozáshoz szükséges határértékeket.

Вильдпанер, Х.—Кух, Р.: Регулирующие схемы смесителей сырьевой муки в цементной промышленности

Указанные регулирующие схемы включают следующие: питатели, транспортное оборудование, сырьевые мельницы, весовые дозаторы сырьевой муки, рентгенофлуоресцентный прибор для анализа муки, гомогенизационные силосы и ЭВМ с программой управления и контроля процесса. В докладе освещаются преимущественно те математические модели регулирования, которые позволяют регулировать гомогенизацию сырьевой муки согласно определенным характеристикам. Указывается на возможность применения регулирующих моделей. Приводятся примеры симуляции для проверки моделей регулирования, и результаты сравнения с заводскими экспериментами. Автор знакомит с опытом эксплуатации отдельных звеньев регулирующих схем и называет предельные величины, необходимые для регулирования.

Wildpaner, H.—Kuh, R.: Rohmehlmischungsregelkreise in der Zementindustrie

In diesem Vortrag werden Rohmehlmischungsregelkreise in der Zementindustrie behandelt. Diese bestehen aus: Dosiereinrichtungen, Fördereinrichtungen, Rohmehlmahlanlagen, gewichtsmäßiger Rohmehlkontrolle, Röntgenfluoreszenzgerät zur chemischen Rohmehlanalyse, Homogenisiersilo und einem Prozeßrechner mit Regel — und Überwachungsprogrammen.

Es werden auch besonders die mathematischen Regelmodelle beschrieben, die die Regelung der Mischung von Zementrohmehlen nach bestimmten Kennwerten ermöglichen. Der Verfahrensablauf und Modelle zur Mischungsregelung von 4 Rohmaterialien nach Kennwerten von Kühl und Bogue werden angeführt. Diese Regelmodelle enthalten verschiedene Einstellmöglichkeiten um eine gute Anpassung des Modells an die Rohmehlregelstrecke zu erreichen. Auf die Grenzen der Verwendbarkeit der Regelmodelle wird eingegangen. Anhand von Beispielen werden Ergebnisse von Simulationen, in denen die Regelmodelle getestet wurden, mit den Ergebnissen der Mischungsregelung mit den Modellen in der Praxis verglichen. Abschließend werden Erfahrungen mit den einzelnen Teilen des gesamten Rohmehlregelkreises besprochen und die für die Regelung erforderlichen Grenzwerte angegeben.

Wildpaner, H.—Kuhls, R.: Regulating Circles of Raw Meal Mixers in the Cement Industry

Regulating circles of raw meal mixers consist of the followings: chargers, material handling equipments, rawmeal grinders, weight control of raw meal, X-ray fluorescence equipments for the chemical analysis of raw meal, homogenizing silo as well as process control computer with a regulating and controlling program. The paper is first of all dealing with the regulation of those mathematical models which render

possible the regulation of the mixing of cement raw-meals according to determined characteristics. In addition mention is made of the possibilities for the application of the regulating models mentioned. Author is showing use for the testing of regulating models on basis of examples as well as comparison results attained in the industrial operation. Finally author offers information on some experiences in connection with some of the raw-meal regulating circle elements and indicates limit values necessary for the regulation.

A világ szilikátiparából

A Szovjetunió javaslatot tett görög üzletembereknek egy 450 ezer tonna évi kapacitású, a helyi bauxitot feldolgozó timföldgyár létesítésére. Az illetékes üzleti körök már aláírtak egy előzetes szerződést a Szovjetunióval, melynek értelmében Görögország a kb. 100 millió dolláros beruházást az új létesítményben előállított timföld 7 éven keresztül történő szállításiával törleszti.

Az Alcoa és a Reynolds képviselői személyes tárgyalásokat folytatnak Görögországban a tervezett alumíniumipari beruházásokról.

Görögország egyes üzleti körei szerint előnyösebb lenne, ha a Szovjetunió az Alcoa-val és a Reynolds-szal együtt közösen létesítené és működtetné egy 1 millió tonna évi kapacitású timföldüzemet, melyben esetleg az Alumínium de Grèce-nek is részesedése lenne. Azonban a terv megvalósulása nem látszik valószínűnek. (Metal Bulletin 1972. szept. 22.)

Japán bauxitimportja

	1971. (előrebecslés)	1972. ezer tonna
Összesen	4300	4800
Ebből		
Indonézia	1000	1000
Malaysia	800	800
Ausztrália	2500	3000

Japán növelni fogja Ausztráliából származó bauxitbehozatalát. Indonéziából és Malaysiából viszont nem várhatók szállításnövelések, tekintettel arra, hogy a készletek korlátozottak és a minőség évről évre romlik.

1971-ben Japán az alumíniumtermelés mintegy 9%-os csökkentésének

eredményeképpen az előző évi mennyiség kétszeresét, 224 ezer tonna timföldet exportált.

Ezévben hasonló kivitel várható. A japán timföld fő vásárlói a Szovjetunió (1971-ben 60 eT), Dél-Korea (27 eT) és Ausztrália (14 eT). (Metal Bull. 1972. okt.)

*

Alumíniumoxid edények: A Western Gold and Platinum Co, amely a GTE Sylvania Inc leányvállalata, kiadta tömör, tiszta alumíniumoxid téglék, izzítóesónakok és egyéb speciális nagy hőmérsékletű kemencékben nem szennyező gyártmányainak műszaki katalógusát.

A WESGO Al-998 (alumínium-koxid elnevezésű anyag 98,8% Al₂O₃ °F (1650 °C) hőállóságú korund, mely oxidáló és redukáló atmoszférában is jól használható és ellenáll kémiai hatásoknak.

(Amer. Ceramic Soc. Bull. 1972. 7. sz.)

*

A Carborundum Co tűzálló és elektronikai osztályának új kiadványa szál- és úsztatott (float) üveg olvasztó kemencék üveggel érintkező részeihez ajánlja Monofrax E (króm-spinell), Monofrax K-3 (Kromoxid-alumíniumoxid) olvasztva öntött és Silfrax (kvarc) olvasztott formaköveit.

(Amer. Ceramia Soc. Bull. 1972. 7. sz.)

*

Az ALCOA vállalat és japán képviselője a Morimura Brothers Inc. of Tokyo cég 75,25 részvényarányával új társaságot alapított „pelyhes timföld” (tabular alumina) gyártására. Ez a termék nagy hőfokon kezelt, jól

kalcinált alumíniumoxid, mely nagy lemezes kristályokból áll. Nagy faj-súlya, nyomószilárdsága és jó hőlékésállósága teszi keresetté.

Eddig ezt a terméket az ALCOA két üzemben gyártotta:

Rotterdamban surinami, Pittsburgban arkansani bauxitot dolgoztak fel.

Az ALCOA gyártásán kívül csak a Kaiser Alumínium Co állítja még elő ezt a terméket.

(Industr. Minerals 1972. okt.)

*

Az USA Kereskedelmi és Ipari Kamara Georgiai tagozata javaslatot tett egy új, kisteljesítményű (5t/nap), helyi kaolin előfordulásra telepített timföldgyár létesítésére és erre a célra 20 millió dollárt kért a Szövetségi Kormánytól. Az eljárás lényegesen eltér a klasszikus, bauxiton alapuló eljárástól és eredményesség esetén nagy horderejű lehet. A Georgia Institut of Technology a Hyde-Margonlin, salétromsavas eljárást ajánlotta, mely becslés szerint 54 \$/t önköltséggel kereskedelmi minőségű timföldet állít elő igen gazdaságosan (a bauxiton alapuló timföld önköltségénél csak 4 \$-al drágábban).

Georgia 3,5 millió tonna/év mennyiséggel az USA összes kaolinkitermelésének 75%-át adja. A termelés 90%-át a papír-, gumi-, festék és egyéb iparok dolgozzák fel, 10%-ot pedig tűzállóanyag gyártásához kalcinálnak. Az USA 5000 millió tonnára becsült készleteinek felhasználására újabb lehetőségeket keresnek és az új kísérleti timföldgyár is ezt a célt szolgálja.

(Industr. Minerals. 1972. okt.)

(H. W.)

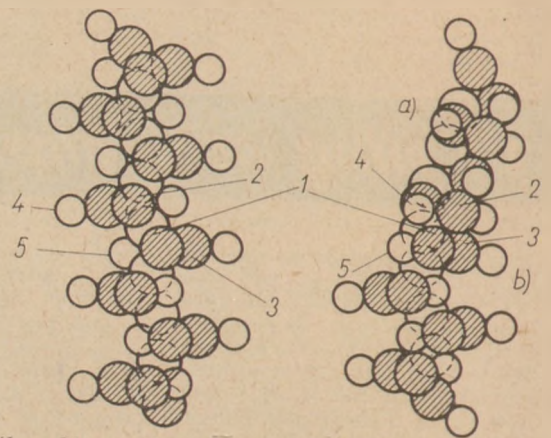
Új lehetőségek az üveges állapot néhány tulajdonságának magyarázatára*

SOLACOLU, S. — BALTĂ, P. —
JITIANU, G. — SPURCACIU, C.

Román Akadémiai Fizikai-Kémiai Intézet, Bukarest

Az üvegek polimer szerkezetére vonatkozó elmélet tudományos megalapozása új perspektívákat nyit az üveges állapot néhány tulajdonságának magyarázatára. Így pl. az üvegek gyenge kristályosodási hajlama a σ kötés tulajdonságaival hozható összefüggésbe. Mint tudjuk, e kötés a szerkezeti elemek tengelykörüli elfordulását, valamint a két hid-kötés közötti szög változtatását teszi lehetővé. A σ kötés körüli elfordulás a lineáris polimereknél nagyobb jelentőségű. Egy eredetileg lineáris lánc esetében, egyes részeknek a hid-kötések egyike körüli elfordulása a láncnak, a forgási szögtől függő elgörbülését idézi elő. 180° -os elfordulásnál a lánc görbülete a két hidkötéshez viszonyítva még 90° -ot is elérhet. Ezt a szerkezeti alakváltozást szemlélteti az 1. ábra, ahol egy feltételezett, nyolc tagú metaszilikátlánc felső részének 1-számmal jelölt kötése körüli elfordulását mutatjuk be.

Az elfordulásnak sokféle, — a szerkezet rendezetlenségében szerepet játszó, — hatása van. Így, a lánc elhajlása miatt, az *a* és *b*-vel jelölt területeken szerkezeti rács hibák mutatkoznak. A felső ág elhajlása, meghatározhatja a szomszédos láncok alakváltozásait. A forgás következtében a lánc felső részében a nátrium-ionok koordinációja is megváltozhat, — mint pl. a 2. és 3. sz. oxigén, vagy a 4. és 5. sz. nátrium helyzetváltozása következtében feszültségek keletkeznek a lánc belsejében, s ezek okozzák a kötésszögek változását. A valóságban a kép sokkal bonyolultabb, mivel minden kötés körül lehetségesek, változó amplitudójú elfordulások. Minél hosszabbak és kémiai összetétel szempontjából minél jobban különböznek egymástól a láncok, annál összetettebbek az átfonódások és annál nehezebb a rendezettség visszaállítása. Noha az 1. ábra sémája igen egy-



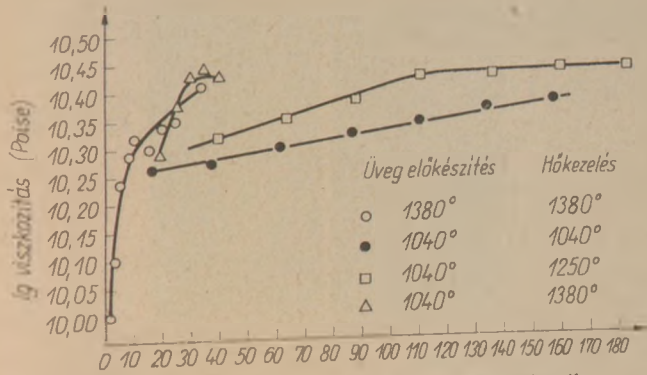
1. ábra. 90° -os elfordulás hatásai feltételezett metaszilikát molekula egy részén

szerű, mégis meggyőzően szemlélteti, hogy a szilikátok szerkezeti rendezetlensége a hőmérséklet emelkedésével hogyan alakul ki, hogyan keletkezik a kristályosnál energiadúsabb üveges állapot.

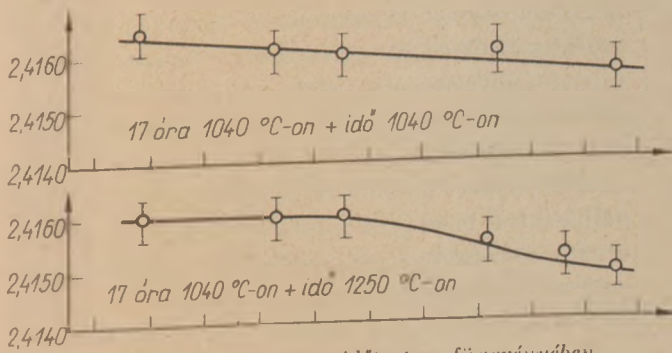
A háromdimenziós szerkezetek esetében az elfordulás sokkal kevésbé befolyásolja a szerkezetek rendezetlenségét, amelynek legfőbb oka a szögek változása. Ez utóbbiaknak a hőmérséklet emelkedés közbeni változása, a SiO_2 példáján mutatható be. Az α -kvare 142° -os szögéből kiindulva, a Si-O-Si szögek az α -kristobalitnál elérik a 150° -ot, a szilikátüvegekben pedig kb. 110 — 180° között változnak.

A szilikátüvegek szögeinek változásánál észlelhető széles határok oka, hogy bizonyos szögeknek a folyamatos rácsban való növekedésével más szögek csökkenése jár együtt. A kötések által előidézett, említett mozgások részletesebb elemzése valószínűleg elősegítené a T_g hőmérsékleten kezdődő szerkezeti átalakulások természetének alaposabb megértését. Így például, egy tetraédernek, mielőtt elfordul a két hid-kötés egyike körül, le kell győznie egy sor ellenállást: a saját dipoláris (O^- — M^+) cso-

* A X. Szilikátipari Konferencia anyagából.



2. ábra. Viskozitás változás az időtartam függvényében, állandó hőmérsékleten



3. ábra. Viskozitás változás az időtartam függvényében, állandó hőmérsékleten

portjai és a szomszédos csoportok, valamint ugyan ezen lánc és a szomszédos tetraéderek közötti kölcsönhatások következtében fellépő ellenállást. Ehhez hozzávehetünk még néhány belső impedanciát, amelyeket a kötés körül elhelyezkedő, a hidat alkotó elemek elektronjai által részben felhasznált „nd” pályák kölcsönhatása okoz és amely bizonyos forgási szögeknél „maximum” értéket ér el. Ahhoz, hogy ezen forgási impedanciák közül néhányat legyőzzünk, bizonyos hőenergiaszint szükséges, amely után új relatív egyensúlyi állapothoz jutunk. E hipotézis igazolása jelenleg folyamatban van.

A polimer szerkezet alapján világosabban érthető az üvegszintézis folyamata és az olvasztás mikéntjének hatása.

Így a kétösszetevős Na-Si üveg olvasztása közben az alkáloxid elsősorban azokat az oxigén-hidakat bontja le, amelyek a felületi réteg tetraédereit a SiO_2 szemcse belső tetraédereivel kötik össze. Következésképpen az olvadékból elsődlegesen alkálszilikát kötegek és láncok tűnnek fel. Ezután azonnal a következő lépésben, ezen kötegek és láncok közül egyesek eltöredeznek és az őket körülvevő

lúgos olvadékkal azonnal reagálnak. Ebből következik, hogy az olvasztás kezdeti fázisában a SiO_2 térrácsok mellett léteznek olyan, bizonyos alkálidús vegyületnek megfelelő, szerkezeti elemek, amelyeknél a felületi rétegben levő oxigének alkáli-ionnal telítettek. Bizonyos idő után azonban a diffúzió egyrészt a térháló részeinek szétbomlásával, másrészt az elszigetelt tetraéderek és igen rövid láncok összekapcsolása útján, a két összetevő arányának megfelelő, szerkezeti kémiai egyensúlyhoz vezet.

Valószínű, hogy ezen egyensúly elérése után, az olvadék szerkezete, a két összetevő arányának függvényében, megközelíti a Mackenzie által elképzelt szerkezetet. Ezen kémiai-szerkezeti egyensúly eléréséhez szükséges idő függ a hőmérséklettől, de az alkáloxid természetétől is.

Egy ilyen olvasztási folyamat-modell megkönnyíti az olvasztás menetének az üveg tulajdonságaira gyakorolt hatásának megértését. Így, utalva a Rindone (1969) által kapott eredményekre, az olvasztás időtartamának növelésekor észlelt viszkozitás növekedés (2. ábra) megmagyarázható a koncentráció és az összetevők közötti arányának megfelelő, diszilikát kötegek hosszának növekedésével, összehasonlítva a kezdeti helyzettel, amikor a legkisebb molekulák csíráként hatnak. Könnyen érthető, hogy a komplex módon összefonódott kötegekből kialakult, kémiai-szerkezeti egyensúlynak megfelelő szerkezet nagyobb viszkozitású (3. ábra), mint a háromdimenziós nagy darabokból képződött kezdeti szerkezeté, amelyben az egyes részek közötti lyukak (rácshibák) kis molekulákkal töltöttek. Az olvasztási időtartam növelésével párhuzamos mechanikai szilárdságnövekedés, ugyancsak a szerkezeti homogenitás növekedésével és a polimerek komplex átszövődésével magyarázható, ami a mikrorepedések mennyiségének csökkenésével és a molekulák közötti adhéziós erők növekedésével jár.

A fentebb leírt polimer szerkezet és olvasztási mechanizmus alapján lehetővé válik, az üveges fázisok szétválasztási folyamataira vonatkozó új elképzés kidolgozása. Két extrém helyzetet kell figyelembe venni: a kezdeti állapotot, amikor a SiO_2 térrácsának nagy darabjai a metaszilikát, vagy az ortoszilikát kisebb szerkezeti elemeivel együtt vannak jelen, és az egyensúlyi állapotot, amelynél a rendszer kémiai és szerkezeti szempontból homogén.

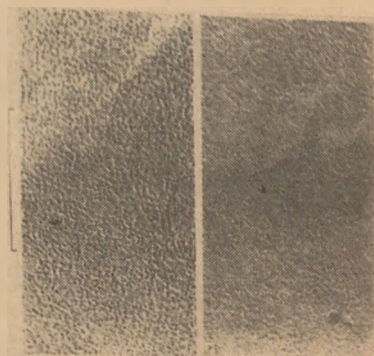
Az első esetben a szerkezet heterogén volta elég ok lehet a mikrofázisok szételegyedésére. A hőhatásra kevésbé érzékeny, viszonylag nagy SiO_2 -blokkok lépcsőzetes lerakódásra hajlamosak, el-

tüntetve ezáltal a kisebb szerkezeti elemeket, amelyek a blokkok közötti üregekben, azok alakját és szabályos méreteit felvéve agglomerálódnak. A második esetben, csak akkor lehetséges a mikrofázisok szétválasztása, ha az olvadék, kémiai szempontból, valóban polifázisú. Ebben az esetben, a nagyobb felületi feszültséggel rendelkező fázis viszonylag egyforma gömbök alakjában agglomerálódik. Úgy tűnik, hogy a Rindone által kapott elektronmikroszkópi képek a fentebb közölt elméleteket alátámasztják. A baloldali kép, az olvasztás kezdeti fázisából vett, a jobboldali pedig egy, a szerkezeti egyensúlyhoz közel álló, mintáról készült.

Közönséges helyzetekben a két határ-mechanizmus egyszerre is hathat, s ennek eredménye, hogy az elektronmikroszkópi felvételek a legkülönbözőbb képet nyújtják.

Végezetül, hangsúlyozni kell, hogy az üvegek polimer szerkezetére vonatkozó elképzelés a korábbi, fontosabb szerkezeti-elméletekkel, — amelyeket mint különleges eseteket foglal össze, — összeegyeztethető. Így például a SiO_2 -üvegek rendezetlen térrácsainak, Zachariasen által kidolgozott modellje, még a polimer elmélet szemszögéből nézve is a valóságnak megfelelőnek tűnik, de csak erre az egyszerű üvegre vonatkozóan. A Lebedev által kidolgozott kristallit modell, valószínűleg megfelel néhány olyan üveg szerkezetének, amelyekben az olvasztási és hűtési körülmények következtében nagyobb rendezettségi fokú területek maradnak vagy alakulnak ki, amelyek hasonlítanak az azonos összetételű kristályok szerkezetéhez

A rendezett szigetek jelenlétét az üvegben, mindenkor mint különleges helyzetet kell megítélni.



4. ábra. Mikrofázisok szétegyedése különböző olvasztási folyamattal készült üvegekben

Következtetések

Az üvegszerkezeti problémáknak, a kémiai kötések természetéből és szerepéből kiinduló újszerű megközelítésével kétségtelenül bizonyítható az olvadék túlhűtésével előállítható, üveges állapotú anyagok polimer szerkezete. Az üvegek osztályozására természetes kritériumnak látszik, a hídköteket alkotó elemek természetének függvényében való besorolás. A polimer elgondolás nagyon használhatónak bizonyul, minthogy lehetővé válik az olyan jelenségek, mint például a szerkezeti rendezetlenség, olvasztási folyamat, üveges mikrofázisok szétválasztása stb. megértése és magyarázata.

Solacolu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcăciu, C.: Новые возможности объяснения некоторых свойств стекловидного состояния

Solacolu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcăciu, C.: Neue Möglichkeiten zur Erklärung einiger Eigenschaften des Glaszustandes

Solacolu, S.—Balta, P.—Jitianu, G.—Spurcăciu, C.: New Possibilities for the Explanation of some Properties of the Vitreous State

Tűzálló idomok előállítására zsugorított kalcium-oxidból és azok vizsgálata

SCHLEGEL, ERNST—GREINER, ROLAND

Bányászati Akadémia Műveletti és Szilikátechnikai Szekciója, Freiberg, NDK

Bevezetés

A magas hőmérsékletű folyamatok hőmérsékletének egyre fokozódó növekedése és különösen a világ egyre növekvő acéltermelése szükségessé teszi a tűzálló idomkövek minőségének javítását és termelésének növelését is. Kb. 100 évvel ezelőtt Nagy-Britanniában Thomas vizsgálatokat végzett a kemencék bázisos béléseire vonatkozólag; ez úttörő kísérletek óta egyre növekvő mértékben használnak fel bázikus anyagokat kohászati kemencék béleléséhez. Erre a célra napjainkban elsősorban magnezitet, króm-magnezitet, forszteritet és zsugorított dolomitot használnak.

Már Thomas kísérleteket végzett zsugorított kalcium-oxidból (mészből) álló tűzálló idomkövek előállítására; újabban azonban ezek alkalmazása egyre inkább teret nyer. A kalcium-oxid kitűnő tűzállósággal rendelkezik; kb. 2600°C-on olvad és további előnyt jelent az, hogy a nyersanyagai: a kalcium-karbonát és a kalcium-szulfát a természetben nagy mennyiségben rendelkezésre állnak. Mind a kalcium-karbonát, mind pedig a kalcium-szulfát hevítve kalcium-oxiddá és valamely gázalakú terméké (kalcium-karbonát esetében széndioxiddá, kalcium-szulfát esetében pedig kéntrioxiddá) alakul. Különösen a nem teljesen tiszta kalcium-karbonát, a mészkő az, amely a legtöbb országban nagy mennyiségben, fejtésre érdemes előfordulásokban található.

A mész, mint tűzállóanyag felhasználásának legfőbb hátránya az, hogy hajlamos olyan reakciókra, melyek során viszonylag alacsony hőmérsékleten olvadó olvadékok keletkeznek (elsősorban savanyú és amfoter oxidokkal jönnek létre ilyen reakciók) ezen kívül a mész-tűzállóanyag rendkívül érzékeny vízre és vízgőzre, melyekkel a raktározás és a szállítás során érintkezve, hidratáció révén, igen komoly károk keletkezhetnek.

A mész stabilitásának növelése érdekében számos esetben és számos országban égetett meszet elektromos ívfénykemencében megovasztanak és ilyen módon olvasztott kalcium-oxid tűzállóanyagot nyernek, hasonlóan az olvasztott korund és olvasztott magnézium-oxid tűzállóanyagokhoz. Ez a tűzállóanyag, melyet a legtöbb országban kristályos mész néven hoznak forgalomba alkalmas arra, hogy kohászati öntőedényeket segítségével kibéleljenek. Számos irodalmi hivatkozás (Fischer—Hoffmann, 1964; Etterich, 1963; Schöberl és munkatársai, 1966; Leis, 1967; Berens, 1967) számol be az ömlesztett kalcium-oxid tulajdonságairól és ipari felhasználhatóságáról. Berens (1967) szerint az ömlesztett kalcium-oxid drágább, mint a szokásos és hasonló célokra alkalmazható tűzállóanyagok. Grünling—Schwiete (1965) ömlesztett kalcium-oxidból nagy tűzállóságú idomdarabokat állítottak elő. 1250°C-on történő égetés után ezek a próbatestek kb. 15% nyílt porozitást mutattak. Levegőn csak 5 nap múlva mutatkoztak a hidratáció első jelei, de 10 napos tárolás után az idomdarabok hidratáció következtében teljesen szétestek. Hubble (1969) ömlesztett, valamint zsugorított kalcium-oxidból állított elő tűzálló idomdarabokat, és megvizsgálta ezek forró szilárdságát, sűrűségét, törési modulusát, hidratációval szembeni ellenállóképességét, a porlódással szembeni viselkedését és salakállóságát. Hubble véleménye szerint az ömlesztett kalcium-oxid magas hőmérsékletű vákuum-kemencékben, valamint cementipari forgókemencékben használható.

Kísérleti rész

Nyersanyag

A VEB Kalkwerke Hermsdorf által rendelkezésünkre bocsátott mészkövet használtuk nyersanyagként. Ezt a mészkövet az Ércheegységben

bányásszák. Ököl—fej nagyságú darabokban érkezett a gyártó vállalatától; az 1. táblázatban összefoglaljuk a kiégetett termék kémiai összetételét.

A mészkövet szilícium-karbid fűtésű elektromos kemencében 1200°-on izzítottuk. Az ilyen módon kapott égetett meszet vízfelesleggel megoltottuk, majd az oltott meszet megszáritottuk, 0,2 mm alatti szemnagyságúra őrltük, majd 8% vízzel összekeverve 500 kp/cm² nyomással hidraulikus présen 50 mm átmérőjű és 50 mm magas korongokká sajtoltuk. A sajtolt próbatesteket 1400 °C-on elektromos kemencében kiégettük. Az égetés után a próbatestek sűrűsége kb. 3 g/cm³ volt; nyílt pórusokat nem tartalmazott. A kalcium-oxidot általában mészkő termikus bontása révén nyerik; a termikus bontás hőmérséklete általában 900 °C, vagy ennél valamivel magasabb. Ezután a kalcium-oxidból lehet a próbatesteket sajtolni, de úgy is eljárhatunk, hogy a próbatesteket kalcium-karbonátból állítjuk elő, mely a hevítés hatására, természetesen kalcium-oxidá alakul.

Az aktív és jól zsugorítható kalcium-oxid próbatestekké való alakítása meglehetősen nehéz, hiszen a kalcium-oxid a szokásos munkakörülmények között igen gyorsan kalcium-hidroxiddá alakul és ezzel kb. 100%-os térfogatnövekedés jár. Ennek következtében a kalcium-oxidból előállított próbatestek nagyon gyorsan szétesnek. A hidratációs reakció maximális sebessége kb. 100°-on mérhető; e sebesség azonban a hőmérséklet felett gyorsan csökken és 547°-on már hidratáció nem következik be. Tekintettel arra, hogy a zsugorítási folyamat során a próbatesteket szobahőmérsékletre melegítjük a zsugorítási hőmérsékletre, így tehát a hevítés első szakaszában egészen 547 °C-ig hidratáció fog bekövetkezni és mivel a levegő nedvessége a teljes hidratációhoz elég, a próbatestek vagy teljesen porrá esnek szét, vagy legalábbis erősen károsodnak. Eljárhatunk ugyan úgy, hogy igen magas hőmérsékleten állítjuk elő a kalcium-oxidot (az ún. agyonégetett mész); az így előállított kalcium-oxid azonban igen magas zsugorítási hőmérsékletet, 1800—2000° hőmérsékletet igényel, míg a finomabb, kevésbé égetett méznél lényegesen alacsonyabb hőmérséklet is elég a zsugorításhoz.

A kalcium-karbonátból előállított próbatestek hevítés során először széndioxidot vesztenek; az így előállt kalcium-oxid próbatest azonban igen lassan zsugorodik, hiszen a szemcsék között elterjedt CO₂ következtében igen sok a hézag, a porozitás kb. 55% és emiatt a próbatestek igen kis szilárdságúak. A nagy porozitás következtében a

1. táblázat
A hermsdorfi zsugorított mész kémiai összetétele

CaO	97,2%
SiO ₂	2,0%
MgO	0,3%
Fe ₂ O ₃	0,1%
Al ₂ O ₃	0,2%

tömörre zsugorításhoz itt is 1800—2000° hőmérséklet szükséges.

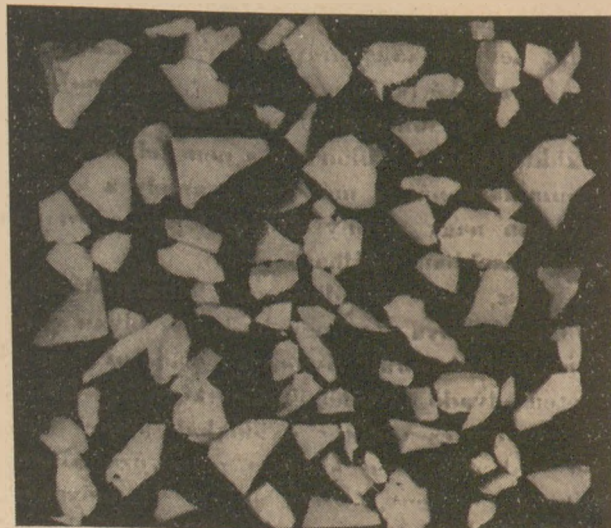
A kalcium-hidroxidot is fel lehet használni próbatestek előállításához. Ennek számos előnye van:

- az anyag vízzel nedvesítve dolgozható fel;
- a víztartalomtól függően, akár sajtolással, akár döngöléssel lehet előállítani a próbatesteket, sőt eljárhatunk úgy is, hogy plasztikus masszát készítünk, vagy öntőiszapot és ebből a plasztikus, ill. öntési technológia útján állítjuk elő a próbatesteket;
- a fenti okok következtében bonyolult alakú idomtestet is előállíthatunk;
- a kalcium-hidroxid hőokoza bomlása során már kb. 550°-on könnyen zsugorítható kalcium-oxid képződik és ebből 1400°-on, azaz viszonylag igen alacsony hőmérsékleten, tömör zsugorított termékek állíthatók elő.

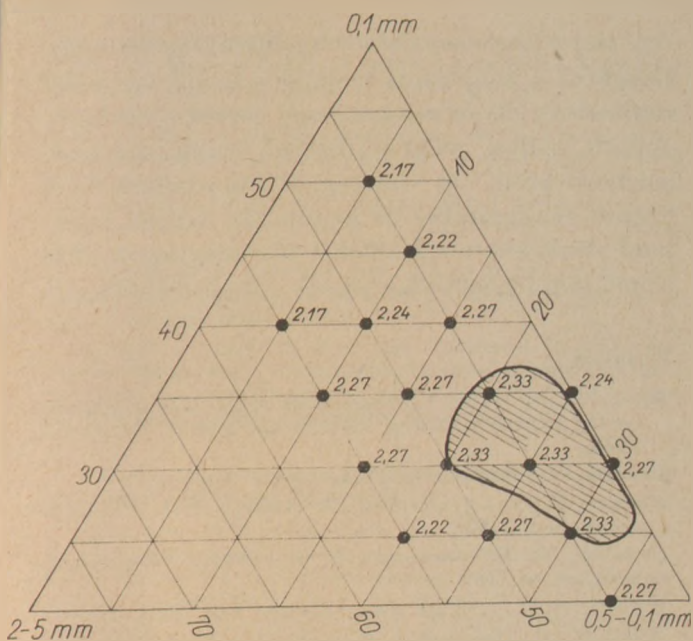
Az oltott mész alkalmazása egyetlenegy szempontból hátrányos: igen nagy ugyanis az oltott mész égetési zsugorodása: a lineáris zsugorodási érték 35%-ot is elérhet. Érdekes azonban, hogy az ilyen nagy zsugorodás ellenére a próbatestek alakja jól megmarad.

A kísérleti eredmények

Hermsdorfi tömör zsugorított mészből pofás-törös őrléssel 0—5 mm szemcsenagyságig terjedő frakciókat állítottunk elő. Az 1. ábrán a 2—5 mm-es



1. ábra. A zsugorított mészből előállított 2—5 mm-es frakció



2. ábra. A zsugorított mészszemcsékből előállítható halmaztér-fogatsúlyok

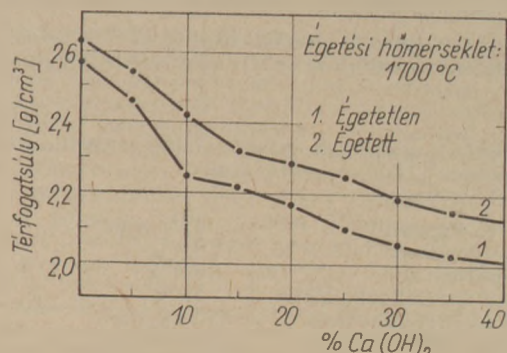
frakció képe látható. Feltűnik, hogy a szemcsék mennyire élesek; ebből a szempontból a zsugorított kalcium-oxid az önmlesztett kalcium-oxidhoz hasonlóan viselkedik.

Az aprított zsugorított mészből 5-2, 2-1, 1-0,5, 0,5-0,1, valamint 0,1 mm-nél kisebb frakciókat választottunk le szitálás útján.

Berázási kísérletek útján előállítottunk olyan frakciókeverékeket, melyek maximális berázott térfogatsúlyt adnak. Abban az esetben ha csak két frakciót használunk fel, akkor a 0,1-0,5 és 0,1 mm-nél kisebb frakciókból maximálisan 2,27 g/cm³ berázott térfogatsúlyú szemcsekeverék állítható elő. Ha ehhez durva szemcséket is hozzáadunk akkor a berázott térfogatsúly (halmaztér-fogatsúly) maximálisan 2,33 g/cm³ értékre emelhető. A 2. ábrán láthatók a háromszögdigramban feltüntetett halmaztér-fogatsúlyok.

Hasonlóan a samott technológiához, ahol a soványító anyagként szereplő samottszemcsék között plasztikus anyaggal töltik ki, itt a zsugorított mészszemcsék között megmaradó üregeket plasztikus oltott mésszel kívántuk kitölteni, mely utóbbi a kötőanyag célját is szolgálja. Erre a célra először vízzel oltott meszet készítettünk és ezt a zsugorított mészszemcsékhez adagoltuk 0-40 súlyszázalék mennyiségben. Általában 45% 2-5 mm, 25% 0,1-0,5 mm és 30% 0,1 mm-nél kisebb mészszemcséket használtunk. Az így készített keverékekből állítottuk elő a sajtoló keveréket, vagy ezt döngölés útján alakítottuk ki tűzálló idomkövekké. A hevítés során a préselt próbatetek hidratáció következtében szétesetek; feltételezhető, hogy a hidratáció a zsugorított mészs-

szemcsék felületén következett be a nedves oltott méssz hatására. Abban az esetben, ha nedves oltott méssz helyett porrá oltott meszet használtunk, és plasztifikátorként paraffint is adagoltunk, akkor az így készített tűzálló idomtestek szétesése a hevítés során elkerülhető volt. A sajtoló és 1700°-on kiégetett tűzálló idomkövek térfogatsúlya azonban az oltottmész hozzáadásának hatására erősen csökkent; a csökkenés mértéke a 3. ábrán látható.



3. ábra. Az égetetlen és az égetett kövek térfogatsúlya az oltottmész adalék mennyiségének függvényében. 1. sz. görbe = égetetlen, 2. sz. görbe = égetett

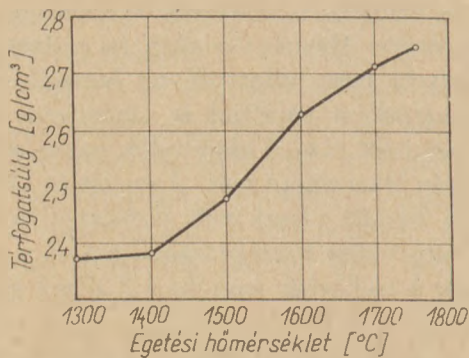
A 3. ábra világosan mutatja, hogy az oltottmész hozzáadása a térfogatsúlyt csökkenti: maximális térfogatsúly oltottmész adagolása nélkül érhető el. Ez azt bizonyítja, hogy az oltottmész a zsugorított méssz kötőanyaga képpen nem felel meg. Ennek nyilvánvaló oka az oltottmész és a zsugorított méssz közötti nagy zsugorodási különbség. Ez a különbség 30%-ot tett ki és ennek következtében az oltott méssz és a zsugorított méssz érintkezési pontján repedések léptek fel, következésképpen a keletkező anyag igen porózus és szilárdsága kicsi.

A szemcseeloszlás megváltoztatásával azonban sikerült használható zsugorított mészköveket is előállítani; ilyenkor azonban a szemcseeloszlás nem a maximális illeszkedésnek felelt meg. A 2. táblázatban mutatjuk be a kísérletek eredményét:

2. táblázat

A zsugorított mészből előállított próbatetek szemcseösszetétele, nyers térfogatsúlya és lineáris égetési zsugorodása

Anyag	I	II	III	IV
Szemcseösszetétel, %				
2-5 mm	45	—	—	—
1-2 mm	—	45	—	—
0,5-1 mm	20	20	50	—
0,1 mm alatt	35	35	50	100
Égetés utáni térfogatsúly, g/cm ³	2,59	2,62	2,72	2,75
Lin. égetési zsugorodás, %	0,4	0,7	2,1	5,0



4. ábra. A zsugorított mészből előállított III. összetételű próbatest térfogatsúlya az égetési hőmérséklet függvényében

3. táblázat

A hermsdorfi zsugorított mészből előállított tűzálló kövek tulajdonságai 1700°-os égetés után

Nyers térfogatsúly	2,72 g/cm ³
Összes porozitás	18,6%
Nyílt porozitás	16,6%
Lineáris égetési zsugorodás	2,1%
Hideg nyomószilárdság	690 kp/cm ²
Terhelés alatti lágyulás	$t_a = 1800\text{ °C}$ $t_e > 1850\text{ °C}$
Lineáris hőtágulás 20 és 800° között	$129 \cdot 10^{-7}\text{ °C}$
Rezzentési vizsgálat (gyors lehűtés 950°-ról szobahőmérsékletű vízben)	három rezzentés után repedések képződnek, 6 rezzentés után a próbatest szétesik
Hidratáció 21°-on 90% nedvességtartalmú levegőben	hidratáció első jelei 10 nap után mutatkoznak; 20 nap után a próbatest teljesen szétesik

a szemcseeloszlást, valamint az égetés után kapott térfogatsúlyt és a lineáris égetési zsugorodást.

Ezután különböző kísérleti összetételeket állítottunk elő. Sajtolási segédanyagként 1,5% oleint adagoltunk és a téglákat hidraulikus sajtón 1000 kp/cm² nyomással préseltük. Ezután az így kapott próbatesteket rekuperatív tüzelésű gázkemencében 1750°-on két órán keresztül égettük. A 4. ábra mutatja a zsugorított mészből készült próbatestek tömörödését az égetési hőmérséklet függvényében.

Hamarosan megállapítottuk, hogy 0,5 mm-nél kisebb szemcsefrakció, tehát a durva darafrakció rendelkezik a legjobb sajtolhatósági és zsugoríthatósági tulajdonságokkal. A továbbiak során ezért mindig ebből a frakcióból indultunk ki. A 3. táblázatban mutatjuk be a hermsdorfi zsugorított mészből előállított, 1700°-on két órán keresztül égetett tűzálló idomkövek tulajdonságait.

A 3. táblázatból látható, hogy a zsugorított mészből előállított tűzállóanyagok alig különböznek az olvasztott mészből előállított tűzállóanyagoktól, amelyeket pl. Grünling és Schwiete (1965) már részletesen leírt.

A tartós terhelés alatti vizsgálatok során megvizsgáltuk a zsugorított mész idomkövek lágyulási viselkedését olyan módon, hogy ezeket a köveket, samott, szilika, szilícium-karbid, króm-magnezit, magnezit-króm és ömlesztett korundkövekkel hoztuk érintkezésbe. Az érintkezési helyen keletkező olvadákok megfeleltek a fázisdiagramok által előre látható hőmérsékleteknek és összetételeknek.

Irodalom

- Berens, L. W. (1967): *Proceedings of the 9-th conference on the silicate industry*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- Etterich, O. (1963): *Ing. Dissertation*. Aachen.
- Fischer, W. A.—Hoffmann, A. (1964): *Arch. Eisenhüttenwesen* 35, 37.
- Grünling, H. W.—Schwiete, H. E. (1965): *Naturwissenschaften* 52, 58.
- Hubble, D. H. (1969): *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 48, 618.
- Schöberl, A., Holzgruber, W.—Kahler, E. (1966): *Berg- und Huttenmänn. Monatsh.* 111, 534.

Schlegel, E.—Greiner, R.: Tűzálló idomok előállítása zsugorított kalcium-oxidból és azok vizsgálata

Az újabb időkben a kalcium-oxid, különösen az elektromos ivfénymencében előállított ömlesztett kalcium-oxid a tűzállóanyagiparban igen elterjedt alkalmazást kapott, elsősorban mint döngölőmassza és tűzálló idomkövek. Ezeket az anyagokat laboratóriumban és üzemi kísérletekkel gondosan megvizsgálták. Ismeretekük továbbá nem olvasztott, hanem zsugorított mészből előállított próbatestek is.

Cikkünkben beszámolunk zsugorított mészből előállított tűzálló idomkövek viselkedéséről. Az előállítás során kötőanyagként részben oltottmészet használtunk, részben pedig a nyersszilárdságot paraffinnal, vagy oleinnel biztosítottuk. A munka során tömör zsugorított mészből 0—5 mm szemmagyságú szemcsefrakciókat állítottunk elő, majd két, vagy három ilyen frakcióból állítottunk elő a legtömörebb halmaztér-fogatsúlyú anyagokat. Az anyagokból köveket sajtoltunk majd ezeket rekuperatív tüzelésű gázkemencében 1700°-ig terjedő hőmérsékleteken végeztük. A kövek zsugorodása már 1400°-on megkezdődött. 1700°-os égetés után az előállított tűzállóanyagok fajsúlya 2,72 g/cm³ összes porozitása 18,6% nyílt porozitása 16,6%, hideg nyomószilárdsága 690 kp/cm² és hideg hajlítósilárdsága 220 kp/cm² volt. Az előállított idomkövek 1800°-on a szokásos terhelés mellett lágyulást még nem mutattak. Részletes kísérleteket végeztünk a szemesék nedvességállóságára vonatkozólag is és megállapítottuk, hogy a szemeséket 12—100 órán belül fel kell használni, mert egyébként hidratáció következtében károsodások következnek be. Az égetett köveket maximálisan 8 napig lehet szabad levegőn tárolni a minőség csökkenése nélkül. A zsugorított mész és a samott, szilika, szilícium-karbid, magnezit-króm, króm-magnezit és korundkövek között kontakt reakciók következnek be magasabb hőmérsékleten.

Шлегел, Э.—Грейнер, Р.: Получение и испытание огнеупорных фасонных камней из окиси кальция, подвергнутой спеканию

В статье описывается поведение огнеупорных фасонных камней, полученных из известки, подвергнутой спеканию. При получении последних в качестве вяжущего вещества применялась гашеная известь, кроме того для обеспечения прочности в сыром состоянии добавлялись парафин или же олеин. Из плотной спекшейся известки были получены фракции 0—5 мм, после чего из двух или трех фракций готовились материалы с наиболее плотным насыщенным объемным весом

Из приготовленных таким образом материалов прессовались камни, которые затем обжигались в рекуперативных газовых печах при температуре до 1700 °C. Спекание камней начинается уже при температуре 1400 °C. Камни, обожженные при 1700 °C, имели следующие показатели: удельный вес — 2,72 г/см³, общая пористость — 18,6%; открытая пористость — 16,6%; холодная прочность при сжатии 690 кг/см² и холодная прочность при растяжении — 220 кг/см². Полученные фасонные камни при нагрузке при температуре 1800 °C не испытывали размягчения. Было установлено, что камни могут храниться на воздухе без снижения прочности максимум 8 дней.

Между спекшейся известью шамотом, силикатом, карбидом кремния, магнезитом, хромом, хромистым магнезитом и корундовыми камнями при высокой температуре протекают контактные реакции.

Schlegel, E.—Greiner, R.: Herstellung und Prüfung feuerfester Steine aus Sinterkalk

In neuerer Zeit wurde CaO, vor allem als im elektrischen Lichtbogenofen erzeugter Schmelzkalk, als feuerfester Baustoff in Form von Stampmassen oder Formsteinen vorgeschlagen, labortechnisch untersucht und großtechnisch eingesetzt. Auch Untersuchungen über die Herstellung von Sinterkalk sind bekannt.

In den folgenden Ausführungen wird über die Sinterung von CaO aus Löschkalkmassen bei Temperaturen von 1400 °C berichtet. Aus dichtem Sinterkalk wurden Körnungen mit Korngrößen von 0—5 mm hergestellt und an Zwei- und Dreikornmischungen die größte Rütteldichte ermittelt. Aus Kornmischungen mit dichtester Packung wurden Steine unter Verwendung von Weichparaffin oder Olein als Preßhilfsmittel gepreßt. Der Brand der Steine erfolgte in einem rekuuperativ beheizten Vasofen bei Temperaturen bis zu 1700 °C. Die Sinterung der Steine begann bei einer Temperatur von 1400 °C. Nach einem Brand der Steine bei 1700 °C wurde eine Rohdichte von 2,72 g/cm³, eine Gesamtporosität von 18,6%, eine offene Porosität von 16,6%, eine Kaltdruckfestigkeit von 690 kp/cm² und eine Kaltbiegefestigkeit

von 220 kp/cm² erhalten. Die Prüfung der Druckfeuerbeständigkeit zeigte bis zu einer Temperatur von 1800 °C keine Anzeichen einer Erweichung.

Umfangreiche Hydratationsuntersuchungen an CaO-Körnungen und -Steinen zeigten, daß Körnungen je nach Korngröße 12 bis 100 Stunden und Steine maximal 8 Tage an der Atmosphäre gelagert werden können, ohne, daß eine Qualitätsminderung eintritt. Mit Hilfe von Druckdauerstandsuntersuchungen wurden Kontaktreaktionen der Sinterkalksteine mit Schamotte-, Siliko-, SiC-, Magnesit-Chromerz, Chromerz-Magnesit- und Korundsteinen untersucht.

Schlegel, E.—Greiner, R.: Preparation of Refractory Blocks of Sintered Lime and their Testing

Lime, especially electro-melted lime has gained a prospective importance in the refractories industry, especially as ramming bodies and shaped refractory blocks. These products are well known and tested; bodies, however have been manufactured of unmelted, sintered lime too. This paper describes the behaviour of refractory blocks made of sintered lime. Generally slaked lime was used as a binding agent or raw strength was obtained by paraffin wax or olein. Particle size fractions between 0 and 5 mm were prepared of dense sintered lime and raw bodies of maximum bulk density were made of two or three such fractions; these raw bodies were then shaped by pressing and finally fired in a recuperative gas kiln at temperatures up to 1700 °C. Sintering of the blocks commenced at 1400 °C already. After a 1700 °C firing blocks obtained a specific gravity of 2,72 g/cm³, total and open porosity of 18.6 and 16.6%, respectively, cold compressive and flexural strength of 690 and 220 kgf/cm², respectively. No softening-underload occurred at 1800 °C. The moisture resistance of the grains was tested too; as a result it was determined that grains should be used up within 12—100 hrs, otherwise damages will occur. Fired block can be air-stored for max. 8 days without a quality loss. At higher temperatures contact reactions will take place between sintered lime and fireclay-, silica-, magnesitechromite- and corundum refractories.

Egyesületi élet

1973. február 16-án Pécsen a „Pollack Mihály” Műszaki Főiskolán az Egyesület pécsi csoportjának, valamint a Főiskola KISZ szervezetének rendezésében megbeszélést tartottunk.

Az értekezlet tárgya az Egyesület és a főiskolai KISZ szervezete közötti szerződés megkötése volt.

A megjelenteket Pauka Imre főigazgató h. üdvözölte. Megköszönte az Egyesület kezdeményezését. Megállapította, hogy bár a Főiskolán több tanár tagja az Egyesületnek, a tantestület vezetősége nagyon helyesnek tartja, ha a főiskolai hallgatók is megismerik az Egyesület tevékenységét. Részt vesznek abban és ezzel még jobban felkészülhetnek az iskola elvégzése után az üzemekben végzendő munkára. Az egyesületi klubélet keretében egymással is jobban megismerkedhetnek az első, második, harmadikos diákok. Szívélyesen üdvözli a megjelenteket, az előadót és az üzemek-

ből meghívott és megjelent szakembereket, valamint a főiskolai hallgatókat.

Az értekezlet előadója, Dr. Farakas Ödön ÉVM főosztályvezető h. az egyesület ügyvezető elnökségének tagja, beszélt a 120 főnyi főiskolai hallgatónak a IV. 5 éves terv műszaki fejlesztési feladatairól és ezzel kapcsolatosan az egyesület tevékenységéről.

Beszélt arról, hogy milyen helyes kezdeményezés azoknak a leendő üzemmérnököknek a tájékoztatása a szilikátiparról, valamint az egyesület szerepéről, akiknek később dönteniük kell arról, hogy a szilikátipar mely ágazatában kívánnak működni.

A nagy tetszéssel fogadott ismertetés után a hallgatóság, valamint a Baranya megyei üzemek, ill. vállalatok részéről megjelent szakemberek külön csoportokat alkottak az egyes ipari szakmák szerint (üveg, finomkerámia, durvakerámia, cement) ahol a szakemberek a főiskolai

hallgatók kérdéseire részletekbe menően válaszoltak.

Időközben ismertetésre került az Egyesület és a KISZ között létrehozandó szerződés szövege, amit a hallgatóság nagy tetszéssel fogadott.

Nagy László KISZ titkár javaslatára a szerződés még KISZ bizottság elé kerül és ha elfogadják és aláírták megküldik az Egyesületnek.

A megbeszélés az esti órákban ért véget, a főiskolai hallgatók azzal a kérésével, hogy ilyen beszélgetésre gyakrabban kerüljön sor, ill. azt ígértek, hogy minél nagyobb számban belépnek az Egyesületbe és ők majd megszervezik az ilyen és hasonló megbeszéléseket.

P. L.

A Finomkerámiai Szakosztály Pécsi Porcelángyári Csoportja a Zsolnay Művelődési Házban 1973. január 30-án, klubdelutánt tartott. Ennek keretében 30 főnyi hallgatóság előtt Mosonyi Attila tartott előadást a sharffeuer és eosin termékek dekorációs módszereiről.

A hallgatóság kérésére először röviden ismertette a két termék gyártástechnológiáját, majd bővebben tárgyalta a díszítési eljárásokat.

Az elpadás után élénk vita alakult ki.

H. J.

Osztályozási műveletek értékelése

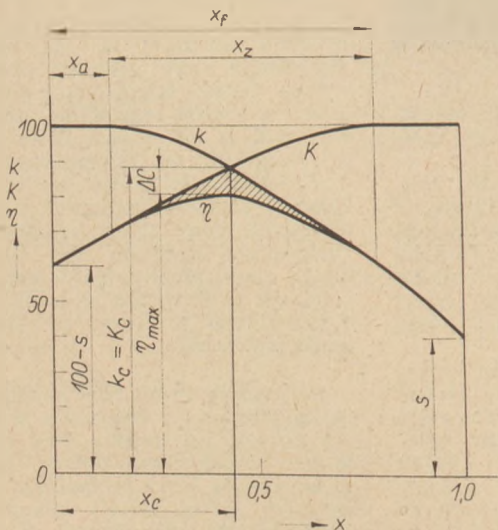
PETHŐ SZILVESZTER

Nehézipari Műszaki Egyetem, Miskolc

Adott szétválasztási művelet súlykihozatalából, a nyersanyag és termékei eloszlásának direkt adataiból a paraméter intervallumokra (pl. szemnagyság és fajsúlyközök) vonatkozó, a Tromp-görbe megrajzolásához felhasználható alkotórész-kihozatalok számíthatók ki. A megfelelő kísérleti adatokból szerkesztett Tromp-görbe ezért független a nyersanyag összetételétől és csak az osztályozó berendezés működésére jellemző. A szétválasztási művelet súlykihozatalából és a termékek eloszlásának kumulatív adataiból a paraméter (pl. szemnagyság és fajsúly) választott értékeinél kisebb ill. nagyobb részekre vonatkozó és az egymástól különböző alkotórészkihozatalok, továbbá a szétválasztás technikai hatásfokai adhatók meg. Ezen értékek megfelelő módon elvégzett meghatározásával, a vonatkozó diagramok megrajzolásá-

val és ezek alapján a legjellemzőbb mérőszámok megadásával az adott szétválasztó berendezés élessége és a nyersanyag tulajdonsága együttesen értékelhető az eddigieknél hatásosabban, az eredmények a folyamatos üzemellenőrzésnél felhasználhatók.

A felvetett probléma általános megoldása az 1. ábrán található meg, amelyen a kumulatív kihozatalok és a hatásfok változása található meg, egy tetszős szerinti elemzési paraméter, pl. szemnagyság, süllyedési végsebesség, vagy fajsúly függvényében. k görbe az elemzési paraméter adott értékénél kisebb, K pedig az ugyanezen értékénél nagyobb alkotókra vonatkozó kihozatalokat, η pedig az osztályozás hatásfokát mutatja. A szétválasztási zóna alsó határánál kisebb tartományban a k kihozatal 100%-on halad, a K és η görbék egybeesnek és a $(100-s)$ tömegkihozatalból indulnak ki. A szétválasztási zóna felső határánál nagyobb tartományban K alkotórészkihozatal 100%, k és η egybeesnek és az elemzési paraméter legnagyobb értékénél (pl. a legnagyobb szemnagyságnál) eléri a s -et, tehát a szétválasztási eljárás tömegkihozatalát. A szétválasztási zónán belül a kihozatalok metszik egymást, a metszéspont x_C abszcisszája az azonos kihozatalokhoz tartozó paraméter (pl. szemnagyság), amelynél a hatásfoknak maximuma van. A szétválasztási művelet jellemzésére használható még az ábrára bejelölt ΔC különbség ($\Delta C = k_C - \eta_{\max} = K_C - \eta_{\max}$), a sraffozott hibatérlet nagysága, továbbá a hatásfok és a kihozatali görbék által meghatározott területek aránya. Az 1. ábra ill. az x_C paraméter és az itt jelentkező értékek alkalmasak tehát a szétválasztási műveletek eddigieknél hatásosabb megítélésére, ezért az újonnan értelmezett jellemzőket célszerű konkrét szétválasztási művelet ismert jellemzőivel kapcsolatban megvizsgálni.



1. ábra. Kumulatív alkotórész-kihozatalok (k és K) és hatásfok (η) változása a szemnagyság (x) függvényében

x_f : a szétválasztási zóna felső határa; x_a : a szétválasztási zóna alsó határa; $x_z = x_f - x_a$: a szétválasztási zóna; x_C : az azonos kihozatalokhoz tartozó szemnagyság; k : adott szemnagyságnál kisebb szemek kihozatala a finom termékben; K : adott szemnagyságnál nagyobb szemek kihozatala a durva termékben; η : az osztályozás hatásfoka; s : a kis szemnagyságú termék tömegkihozatala; $k_C = K_C$ és η_{\max} az x_C szemnagysághoz tartozó értékek

Szem- nagyság, $x_i \mu\text{m}$	Kis szemnagyságú termék		Nagy szemnagyságú termék		$\frac{b_{is}}{100}$	$\frac{c_i}{100(100-s)}$	Nyersanyag kihazatok				Hat. fok, η_i
	Ab_i	b_i	Δc_i	c_i			Δa_i	a_i	k_i	K_i	
0—40	51,7	51,7	1,2	1,2	19,7	0,7	20,4	20,4	96,5	76,9	73,3
40—100	17,1	68,8	2,5	3,7	6,5	1,6	8,1	28,5	92,0	83,5	75,4
100—160	17,9	86,7	15,6	19,3	6,8	9,7	16,5	45,0	73,3	90,8	64,2
160—300	10,9	97,6	35,6	54,9	4,1	22,0	26,1	71,1	52,2	96,8	49,9
300—400	2,1	99,7	22,5	77,4	0,9	14,0	14,8	85,9	44,1	99,3	43,3
400—500	0,3	100,0	22,6	100,0	0,1	14,0	14,1	100,0	38,0	100,0	38,0
	100,0		100,0		$s = 38,0$	$100-s = 62,0$	100,0				

Az 1. táblázat első kilenc oszlopában egy szélosztályozási kísérlet három termékének szemnagyságelemzési eredményei találhatóak meg. A kis és nagy szemnagyságú termék kumulatív elemzési értékei b_i -vel és c_i -vel, a nyersanyagé a_i -vel vannak jelölve, a kis szemnagyságú termék tömegkihazatala s . A kumulatív alkotórészkihozatok, — k_i és K_i , — a 10. és 11. oszlopokban vannak kiszámítva

$$k_i = s \frac{b_i}{a_i} \quad (1)$$

illetve

$$K_i = (100-s) \frac{100-c_i}{100-a_i} \quad (2)$$

szerint, így k_i az x_i -nél kisebb ($i=1, 2, \dots, n$) szemnagyságú részek kihazatala a kis szemnagyságú termékben, K_i pedig az ugyanezen x_i szemnagyságnál nagyobb szemnagyságú részek kihazatala a másik termékben.

Az osztályozás technikai hatásfoka

$$\eta_i = 100 \frac{k_i - s}{100 - a_i} \quad (3)$$

illetve

$$H_i = 100 \frac{K_i - (100-s)}{100 - (100 - a_i)} \quad (4)$$

(3) és (4) számlálójában az alkotórész-kihazatok (k_i ill. K_i) és tömegkihazatok (s ill. $100-s$) különbsége szerepel, a nevezőben ugyanezen értékek vannak, ha az osztályozás tökéletes volt. Tökéletes osztályozás esetén az alkotórész-kihazatal 100%, a tömegkihazatal pedig a nyersanyag a_i ill. $100-a_i$ kumulatív tömeg %-ának felel meg.

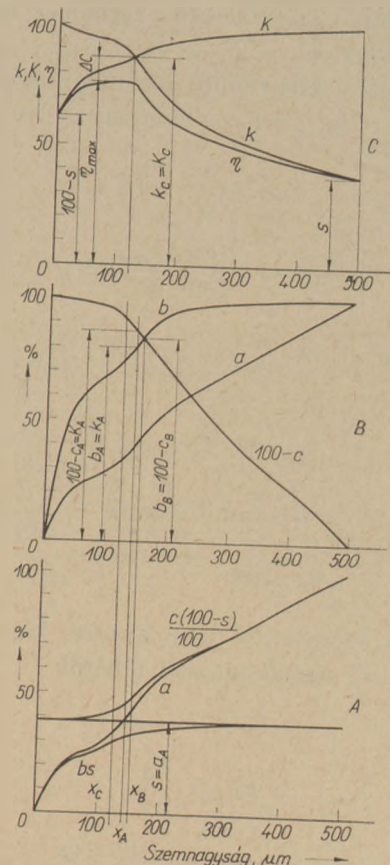
(1) és (2) alkotórész-kihazatoknak ill. az

$$s = 100 \frac{a_i - c_i}{b_i - c_i} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

súlykihazatalnak (3)-ba ill. (4)-be való helyettesítésével a táblázat 11. oszlopában szereplő hatásfokok

$$\begin{aligned} \eta_i = H_i &= 10^4 \frac{(a_i - c_i)(b_i - a_i)}{(b_i - c_i)a_i(100 - a_i)} = \\ &= 100 \frac{s(b_i - a_i)}{a_i(100 - a_i)} \quad (6) \end{aligned}$$

azonosságga állapítható meg.



2. ábra. Szélosztályozási kísérlet eredményei

2/A: Nyersanyag (a) és az osztályozási termékek tömegkihazatalukra vonatkozó szitaáthullási görbéi (b, ill. c/100-s); 2/B: Nyersanyag és finom termék szitaáthullási (a és b), ill. a durva termék szitaamaradvány (100-c) görbéje; 2/C: Kumulatív alkotórész-kihazatok (k és K) és hatásfok (η) görbék; x_A : abszolút kiegyenlítő szemnagyság; x_B : relatív kiegyenlítő szemnagyság; x_C : az azonos kihazatokhoz tartozó szemnagyság; A, B és C indexszel az x_A , x_B és x_C szemnagysághoz tartozó eloszlás, kihazatali és hatásfok értékek jelölve vannak

A 2. ábra A) részén a nyersanyag és a szélosztályozási termékek szemnagyságeeloszlásai a táblázat 6. és 7. oszlopaiban szereplő adatok felhasználásával úgy vannak feltüntetve, hogy az abszolút kiegyenlítő szemnagyság, — x_A , — megállapítható legyen. Az ábra B) részén a nyersanyag és a kis szemnagyságú termék szitaáthullási ill. a durva termék szitaamaradvány görbéje van megrajzolva. Ilyen ábrázolásmóddal, mint ahogy ismeretes, a

kis és nagy szemnagyságú termékek eloszlásgörbéinek metszéspontja abszcisszájaként a relatív kiegyenlítő szemnagyság, $-x_B$, – határozható meg. Az ábra legfelső C részén a táblázat 10. és 11. oszlopában szereplő adatokkal az alkotórészkihozatalok és a 12. oszlopban található értékek segítségével a hatásfok képei vannak megrajzolva. Ezen az ábrarészen a két kihozatali görbe metszéspontjánál az azonos kihozatalokhoz tartozó szemnagyság, $-x_C$, – van bejelölve.

Az x_A abszolút kiegyenlítő szemnagysághoz tartozó k_A és K_A kihozatalok az ábra B részéről leolvashatóan a szétválasztási termékek megfelelő eloszlás értékeivel, $-b_A$ és $100-c_A$, – egyeznek meg és ennél a kiegyenlítő szemnagyságnál, mint ahogy ismeretes, $s=a_A$ egyenlőség áll fenn:

$$A = s \frac{b_A}{a_A} = b_A \quad (7)$$

$$K_A = (100-s) \frac{100-c_A}{100-a_A} = 100-c_A \quad (8)$$

$$\eta_A = 100 \frac{k_A-s}{100-a_A} = 100 \frac{b_A-s}{100-s} \quad (9)$$

illetve

$$H_A = 100 \frac{s-c_A}{s} = 100 \frac{b_A-s}{100-s} \quad (10)$$

és (9) és (10) összehasonlításával

$$b_A = 100 - \frac{100-s}{s} c_A \quad (11)$$

x_B relatív kiegyenlítő paraméterrel kapcsolatban a következő megállapítások tehetők

$$b_B = 100 - c_B \quad (12)$$

$$k_B = s \frac{b_B}{a_B} \quad (13)$$

$$K_B = (100-s) \frac{100-c_B}{100-a_B} \quad (14)$$

(12), (13) és (14) összehasonlításával

$$\frac{K_B}{k_B} = \frac{(100-s)a_B}{s(100-a_B)} \quad (15)$$

A hatásfokok egyenlőségéből az következik, hogy

$$b_B = \frac{sa_B - (100-s)(100-a_B)}{2s-100} \quad (16)$$

x_C paraméterre az alkotórész-kihozatalok és a hatásfokok egyenlősége alapján, $-k_C=K_C$ és $\eta_C=H_C$, – a következő egyenletek érvényesek

$$\frac{s}{100-s} = \frac{100-c_C}{100-a_C} \frac{a_C}{b_C} \quad (17)$$

$$b_C = \frac{100a_C[100-(a_C+s)]}{s(100-2a_C)} \quad (18)$$

továbbá

$$k_C = K_C = 100 \frac{100-(a_C+s)}{100-2a_C} \quad (19)$$

és

$$\eta_C = 100 \frac{100-2s}{100-2a_C} \quad (20)$$

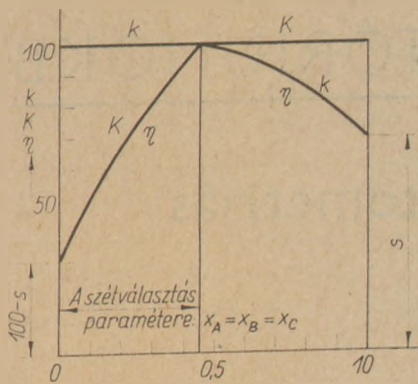
A hatásfokgörbe maximuma egyenletének felírása után megkereshető. A hatásfokgörbe hasonlóan a többi görbékhez n ismert koordinátájú ponton halad keresztül, így egyenlete $n-1$ -ed rendű parabola. A matematikai úton meghatározható szélső értéket jól megközelíti a grafikus módszerrel megállapítható érték. A két kihozatali görbéhez metszéspontjukhoz érintők húzhatók, a két érintő által meghatározott szög felező egyenese a hatásfokgörbén kimetszi a keresett szélső érték koordinátáit. Mivel a szögfelező egyenes rendszerint függőleges vagy nagyon közel áll a függőlegeshez, ezért az azonos kihozatalokhoz tartozó s a (20) egyenlettel meghatározható hatásfok a maximumot vagy a maximumhoz nagyon közelálló értéket adja. A kihozatali és hatásfok görbék által bezárt terület nagysága az ábrák A részén jelentkező hibaterülethez hasonlóan felvilágosítást nyújt a szétválasztás élességéről. A területen belül jelentkező függőleges metszések közül legnagyobb a maximális hatásfoknál, tehát az említett szögfelező függőlegesen lemérhető távolság, amelyet (19) és (20) különbségeként

$$AC = k_C - \eta_C = 100 \frac{s-a_C}{100-2a_C} \quad (21)$$

szerint ki is lehet számítani.

Tökéletes szétválasztás esetén az abszolút és relatív kiegyenlítő és az azonos kihozatalokhoz tartozó paraméterek egybeesnek, az ábra A részén jelentkező hibaszög eltűnik, a szétválasztás után keletkező termékek eloszlásgörbéinek metszéspontja, – az ábra B részén, – a 100% eloszlás értékhez rajzolható vízszintesen van. A tökéletes szétválasztás kihozatali és hatásfok görbéinek képei a 3. ábrán található meg: a szétválasztás paraméterénél a hatásfok 100%, a szétválasztás paraméterénél kisebb tartományban K és η , a paraméternél nagyobb tartományban k és η görbék egybeesnek, tehát a nem tökéletes szétválasztás kihozatali és hatásfok görbéi közé eső hibaterület szintén eltűnik; k a szétválasztás paraméterénél és ennél kisebb tartományban, K a szétválasztás paraméterénél és ennél nagyobb tartományban 100%, így a AC különbség 0.

A megrajzott kihozatali és hatásfok görbék a kiegyenlítő paramétereknél, az azonos kihozataloknál jelentkező számszerű értékeik és a bemutatott



3. ábra. Kumulatív alkotórész-kihozatalok (k és K) és hatásfokok (η) változása a szemnyagyság függvényében tökéletes osztályozás esetén

egyenletekkel megadott kapcsolataik az adott szétválasztási műveletnek, a már ismert jellemző értékekkel együtt, az eddigieknél hatásosabb megítélésére valók. Az adott szétválasztási művelet élességét az azonos értékű kihozatalokkal ($k_C = K_C$), az itt jelentkező η_C hatásfokkal ill. a (21) szerinti ΔC különbség segítségével jól meg lehet ítélni.

Pethő Sz.: Osztályozási műveletek értékelése

Az osztályozási művelet súlykihozatalából és a termékek eloszlásainak kumulatív adataiból a paraméter választott értékeinél kisebb, ill. nagyobb részekre vonatkozó és az egymástól különböző alkotórészkihozatalok, továbbá az osztályozás technikai hatásfokai adhatók meg. Ezen értékek megfelelő módon elvégzett meghatározásával, a vonatkozó diagramok megrajzolásával, ill. a legjellemzőbb mérőszámok megadásával az adott szétválasztó berendezés élessége és a nyersanyag tulajdonsága, az eddigieknél hatásosabban, együttesen értékelhető.

Петте, С.: Оценка операций классификации

Из показателя весового выхода продукта при классификации, а также кумулятивных данных распределения зернового состав готового продукта могут быть получены данные, касающиеся технического коэффициента полезного действия процесса классификации, а также данные в отношении меньших или больших значений выбранного параметра и отличающихся друг от друга частичных выходов отдельных компонентов. С помощью определения этих значений, проведенных соответствующим образом, графического изображения относящихся к ним диаграмм, а также приведения наиболее характерных числовых данных можно провести более точную одновременную оценку свойств материала и эффективности (резкости) классифицирующего оборудования.

Pethő, Sz.: Auswertung von Klassierprozessen

Aus dem Gewichtsertrag des Klassierprozesses und den kumulativen Daten der Verteilung der Produkte können sich Komponentenerträge ergeben, die sich auf kleinere, bzw. größere Anteile beziehen als die gewählten Werte des Parameters waren und sich voneinander unterscheiden, weiterhin können die technischen Wirkungsgrade der Klassierung bestimmt werden. Durch die entsprechend durchgeführte Bestimmung dieser Werte, durch die Auftragung der bezüglichen Diagramme, bzw. der Angabe der charakteristischen Meßwerte, können die Trennschärfe der gegebenen Klassieranlage und die Eigenschaften der Rohstoffe wirksamer als bisher und gemeinsam gewertet werden.

Pethő, Sz.: Evaluation of Classification Processes

The following indexes can be obtained from the weight output and the cumulative data of the product distribution: component output higher and lower than the selected value of the parameter, being different from each other as well as the technical efficiency of the classification process. A method is described which enables the joint determination of the selectivity of the classifier and the properties of the product by a special testing and plotting procedure, being more effective than the present ones.

Szilikátok infravörös spektrofotometriás vizsgálata*

JÓNÁS KLÁRA

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Általános és szervetlen kémia tanszék

Ha anyagot fénysugárzás ér, szelektív abszorpció lép fel. Az anyagok kvantumozott energiafelvétele a molekulában levő elektronok energiaváltozásával (ultraibolya és látható spektrum tartomány), illetőleg a molekula rezgési és forgási energiájának változásával (infravörös spektrum tartomány) kapcsolatos. „Szabad” molekulák (gázok) *rotációs* energiaváltozásai a távoli infravörösben, ill. a mikrohullám tartományban jelentkeznek; a *rezgési* szintek közötti energiakülönbségeknek megfelelő abszorpció a közép infravörösben ($700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$)** alakul ki.

Egy egyszerű kétatomos molekula rezgőmozgása első közelítésben a lineáris harmonikus oszcillátorra érvényes — és a fizikából jól ismert — összefüggésekkel írható le. Ennek megfelelően a rezgés potenciális energiája:

$$V = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2$$

ahol k : a rezgő atomok közötti kötés erősségére jellemző erőállandó és

$(r - r_e)$ a rezgő atomok kitérése az egyensúlyi távolsághoz (r_e) képest.

A rezgő oszcillátor rezgési frekvenciája (cm^{-1}):

$$\nu_{\text{vibr}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{u}}$$

ahol k : a már említett erőállandó,

u : a rezgő atomok redukált tömege:

$$u = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b},$$

c : a fénysebesség.

* Elhangzott a VIII. Szilikátkémiai Ankéton, Esztergom, 1972. szept. 21-én

** Az infravörös spektrofotometriában az abszorpció sávok helyét rendszerint a sáv hullámszámával (cm^{-1}) jellemzik amelyet elfogadottan (bár nem egészen helyesen) frekvenciának neveznek.

A rezgés frekvenciája (hullámszáma) tehát annál nagyobb, minél nagyobb a rezgő atomok közti kötés erőssége (kötésrend), és minél kisebb a rezgő atomok tömege.

Többatomos molekulák rezgése és e rezgések matematikai leírása igen bonyolult. A nagyszámú lehetséges rezgés azonban minden esetben $3N-6$ (lineáris molekuláknál $3N-5$) ún. *normálrezgésre* vezethető vissza (N a molekulát alkotó atomok száma), amelyben a molekula valamennyi atomja egyidejű, egyszerű harmonikus rezgőmozgást végez, azonos frekvenciával és rendszerint azonos fázisban. Ha ezen normálrezgések közül különböző rezgésekhez azonos frekvencia tartozik, akkor ezeket *degenerált* rezgéseknek nevezzük. Az ezekhez tartozó infravörös sávok a spektrumban is egybeesnek. A lehetséges $3N-6$ normálrezgés közül nem minden rezgéshez tartozik infravörös sáv, azaz nem minden rezgés infravörös aktív. Azt, hogy a normálrezgések közül hány infravörös aktív és hány degenerált rezgés van, a *molekula szimmetriája* szabja meg. Általánosságban azt mondhatjuk, hogy az ún. szimmetrikus rezgések, amelyekben a molekula eredeti szimmetriája nem, vagy csak kissé változik, infravörös inaktívak. Megjegyezzük, hogy ezek a rezgési sávok viszont a Raman-spektrumban megtalálhatók. Egy infravörös sáv *erősségét* (extinkcióját) a rezgő atomok közti *kötés polaritása* szabja meg. Minél polárosabb ez a kötés, annál erősebb sávot okoz az infravörösben. Teljesen apoláros molekula (pl. N_2) rezgése az infravörösben nem vezet abszorpcióhoz.

A „szabad” molekulák (gázok, híg oldatok) normálrezgései között találunk ún. *vegyértékrezgéseket*, amikor az atomok az őket összekötő „vegyérték” mentén rezegnek, vagyis rezgés során a köztük levő távolság változik; és vannak ún. *deformációs rezgések*, amelyek a vegyértékszögek változásával jár-

	CO ₃ ²⁻ szimmetriája	cella szimmetria	N elemi cellában	normál- rezgések száma	Infravörös sávok (cm ⁻¹)
Szabad CO ₃ ²⁻	D _{3h}	—		3N-6 6	1415, 879, 680
Kalcit	D ₃	D _{3d} ⁶	10	3N-3 27	1432, 878, 714, 283, 156
Aragonit	C ₃	D _{2h} ¹⁰	20	57	1475, 862, 715, 704, 247, 207, 180, 154, 112

nak. Ezek közül mindig a vegyértékrezgések vannak a spektrum magasabb hullámszámú tartományában, és a deformációs rezgések frekvenciája ezeknél kisebb.

A szilárd (kristályos) anyagok legnagyobb csoportja az A_xB_yO_n általános képlettel jellemezhető *összeített oxidok* csoportjába tartoznak. Ha A és B atomok elektronegativitása eléggé eltérő, akkor *sószerű vegyület* alakul ki, amelyben a rácspontokon kationok és komplex anionok helyezkednek el (pl. Na⁺; CO₃²⁻). Ha A és B elektronegativitása hasonló, akkor mindkét központi atomhoz koordinálódik oxigén, azaz kettős oxidokról beszélünk (pl. MgO·Al₂O₃ és nem Mg²⁺; Al₂O₄²⁻).

Sószerű szilárd vegyületek infravörös spektrumában az alábbi rezgéseknek megfelelő sávok jelentkeznek:

1. *Belső (internal) rezgések*: a komplex anion vegyérték- és deformációs rezgései, amelyek nem nagyon térnek el a „szabad” molekula (ion) rezgéseitől; a kation és a rácsban ezt meghatározott koordinációs számmal körülvevő oxigének közötti rezgések, amelyek a spektrum kisebb hullámszámú tartományába esnek (400–700 cm⁻¹), mert a kation-oxigén távolság mindig nagyobb, mint az anion központi atomja és a hozzá koordinált oxigének közötti távolság. Nincs kation-oxigén rezgési sáv, ha a kation alkálifém (kivéve Li) vagy alkáliföldfém.

2. *Külső (external) rezgések*: amelyek lényegében *rácsrezgések* és a rácspontokon elhelyezkedő molekulák (ionok) egymáshoz képesti elmozdulásával kapcsolatosak. E rezgésekhez tartozó infravörös sávok a spektrum hosszú hullámhosszú (tulajdonképpen már távoli infravörös) területén okoznak abszorpciót (100–300 cm⁻¹). Ezt a spektrumtartományt sajnos a kereskedelemben kapható infravörös spektrofotométerek általában már nem regisztrálják.

Kristályos szilárd vegyületek normálrezgéseinek számát és a kiválasztási szabályokat már *nem a molekula szimmetriája, hanem a rács (elemi cella) szimmetriája szabja meg*. A normálrezgések száma 3N-3, ahol N az elemi cellában levő atomok számát jelenti.

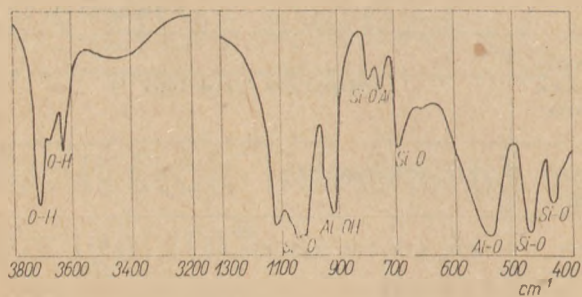
A sószerű vegyületek spektruma elvileg tehát igen sok sávot tartalmazna, de az egyes rezgések frekvenciája eleve közel van és közöttük a kristályrács meghatározott szerkezete miatt is nagyok a kölcsönhatások. Így végeredményben a spektrumban kevés, de a „szabad” molekula sávjaihoz képest meglehetősen kiszélesedett sávot láthatunk.

Az előbbieket a CaCO₃ példáján az 1. táblázatban mutatjuk be. Magának a „szabad” karbonátnak szimmetriája is fokozatosan csökken a két polimorf módosulatban. A kalcit elemi cellájában két, az aragonitban négy kalcium-karbonát helyezkedik el. Ennek megfelelően a kalcitban 27, az

2. táblázat [1]

Sáv hozzárendelése	I. V. sáv cm ⁻¹	I. V. aktivitás	I. V. sávok száma	
			szabályos SiO ₄ tetraéder	torzult SiO ₄ tetraéder
ν ₁ Si—O sz. vegyértékrezgés	800	ia.	—	1
ν ₂ Si—O sz. deformáció (kétszer degenerált)	500—600	ia.	—	2
ν ₃ Si—O asz. vegyértékrezgés (háromszor degenerált)	950—1150	a.	1	3
ν ₄ Si—O asz. deformáció (háromszor degenerált)	470—550	a.	1.	3
			Σ2	Σ9

sz. szimmetrikus; ia. inaktív; asz. aszimmetrikus; a. aktív



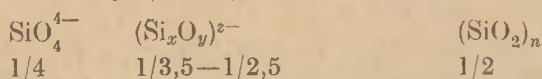
1. ábra. Kaolinit infravörös spektruma (KBr-ban)

aragonitban pedig 57 lenne a lehetséges normálrezgések száma. Ehhez képest a spektrum meglehetősen vonalszegény, de a sávok szélesek.

A 700–1500 cm^{-1} tartományban a karbonátion belső rezgései okoznak abszorpciót. A kation-oxigén rezgések adott esetben inaktívak, mert a kation alkáliföldfém. A két polimer módosulat spektruma jelentős eltérést csak a rácsrezgési tartományban (100–300 cm^{-1}) mutat.

Szilikátok infravörös spektruma

A szilikátok vázát az izolált vagy kondenzált SiO_4 tetraéderekből felépített komplex anionok képezik. A szilikátokat éppen ezen anionok szilifikációs foka (Si/O arány) szerint csoportosítják. Ez az arány 1/4 és 1/2 között változik:



Az SiO_4 tetraédes „molekulának” 3.5–6=9 normálrezgése van (2. táblázat). A „szabad” SiO_4^{4-} ionban ezek közül csak két rezgés infravörös aktív, de ha az SiO_4 -tetraéder a rácsban már „deformálódik”, akkor a deformáció mértékétől függően elvileg minden rezgés aktívvá válhat.

A szilikátok spektrumában az SiO_4 koordinációs egységeken kívül abszorpciót okoz:

- a kation-oxigén rezgés (AO_x koordinációs egység rezgése),
- egyéb módosító alkotórészek (Al, Fe, Be stb.) koordinációs egységeinek rezgése és
- a legtöbb szilikátban jelenlevő H_2O (OH) csoport rezgése.

A szilíciumhoz (vagy a módosító alkotórészekhez) kapcsolódó O–H csoportok vegyértékrezgései a 3000–3700 cm^{-1} tartományban vannak. Ezek a sávok élesek és magasabb hullámszámok felé esnek, ha az O–H csoportok szabadok és egyre kisebb hullámszámok felé tolódnak és szélesednek, ha hidrogénhidás szerkezet alakul ki. Az Si–OH, Al–OH, Fe–OH stb. csoportok deformációs rezgései szintén erős és jellegzetes sávokat okoznak a 800–950 cm^{-1} tartományban. „Szabad” H_2O

molekula deformációja 1600–1700 cm^{-1} között jelentkezik.

Az 1. ábrán példaként bemutatjuk egy filoszilikát, a kaolinit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ spektrumát. A legerősebb sávok (1000 cm^{-1} környékén és 400–500 cm^{-1} tartományban) az Si–O aszimmetrikus vegyérték- és aszimmetrikus deformációs rezgés sávjai. Jellegzetes az Al–OH deformációnak megfelelő sáv 930 cm^{-1} hullámszámmal. Az AlO_6 koordinációs egységek rezgései a 500–600 cm^{-1} között okoznak abszorpciót. A rácsban levő O–H csoportok „szabadok” és így nagy hullámszámoknál éles vegyértékrezgési sávokat eredményeznek (3600–3700 cm^{-1}).

Figyelembe véve az elmondottakat várható, hogy a szilikátok, amelyek végeredményben azonos vagy hasonló építőelemeket tartalmaznak változatos szerkezeti elrendezésben, nem adnak lényegesen eltérő infravörös spektrumot. Viszonylag kevés olyan szilikát van, amelyik valamilyen speciális sáv segítségével biztosan azonosítható lenne egy keverékben az infravörös spektrum alapján. Igen fontosak viszont azok a kis eltérések (hullámszám-eltolódások, relatív intenzitásviszonyok, sávprofilváltozások stb.), amelyekből — az alapelvek kellő ismeretében — hasznos információkat kaphatunk az illető szilikát szerkezetére vonatkozóan.

A következőkben ezekkel a jelenségekkel foglalkozunk.

Szilárd kristályos anyagok AO_x koordinációs egységeinek infravörös spektrumát meghatározó tényezők [3]:

- A koordinációs egység kémiai természete, a központi ion vegyértéke,
- a koordinációs szám nagysága,
- a kondenzáció mértéke (izolált vagy kondenzált ion). E tényezők hatását a 3. táblázatban mutatjuk be.

3. táblázat [4]

AO_x koordinációs egységek A–O vegyértékrezgési sávjainak hullámhossza (cm^{-1})

„A”	„A” vegyértéke	Kondenzált AO_6	Izolált AO_6	Kondenzált AO_4	Izolált AO_4
Nb Ta	V	700–850			
Si	IV	900–950		1000–1200	800–1050
Ge		550–700	~500	700–900	680–850
Sn		550–650			
Ti		500–650	<300		690–800
Al	III	500–680	400–530	700–900	650–800
Ga		500–600	400–450	600–750	570–700
Fe		400–550	300–450	550–750	550–650
Cr			300–450		
Mg	II	350–480			500–600
Mn					~450
Fe		~320			~450
Zn		~300		400–600	450–500
Li	I	<300	<300	400–600	400–500

A táblázat adataiból látható, hogy kisebb koordinációs számhoz nagyobb hullámszám tartozik (nagyobb kötésrend); azonos koordinációs szám esetén az izolált egység hullámszáma mindig kisebb, mint a kondenzált egységé; a központi atom vegyértékének csökkenése a hullámszám csökkenéséhez vezet. Azonos koordináció és vegyérték esetén a központi ion méretének növekedése a hullámszám csökkenését eredményezi.

Az infravörös spektrumot *módosító tényezők* közül a legfontosabbak:

kölcsönhatások különböző koordinációs egységek között, és izomorf helyettesítés.

Egy sószerű vegyületben kétféle izomorf helyettesítés képzelhető el:

a) $(A,C)BO_x$: A és C kation egymást kölcsönösen statisztikusan helyettesítik, mivel ABO_x és CBO_x tiszta vegyületek izomorfok, és

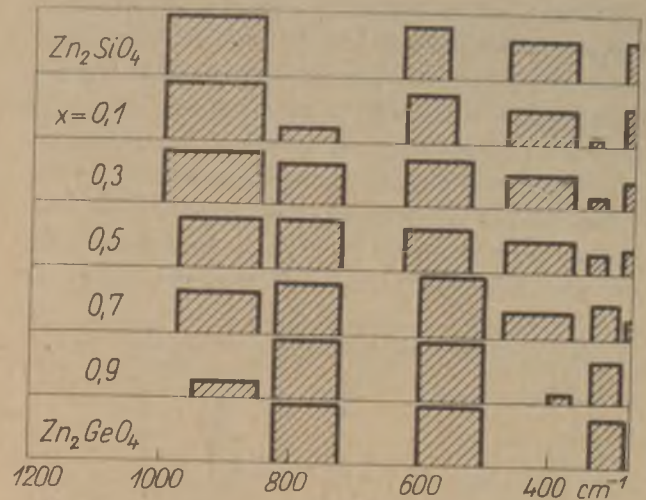
b) $A[(BC)O_x]$: B és C központi atomok helyettesítik egymást az anionban, mert ABO_x és ACO_x tiszta vegyületek izomorfok.

Mindkét eset feltétele, hogy az egymást helyettesítő ionok *geometriai mérete* azonos, vagy hasonló legyen. Ez azonban nem jelent feltétlenül azonos rezgési viselkedést, hiszen változik az ion tömege, elektronegativitása stb. Ha ez a különbség elég nagy, akkor az új atom bevitelével (a rácsszerkezet megtartása ellenére) az új koordinációs egység új diszkrét sávot okoz a spektrumban, jöllehet ugyanakkor a röntgenspektrumban csak a megfelelő reflexió eltolódása vagy kiszélesedése figyelhető meg.

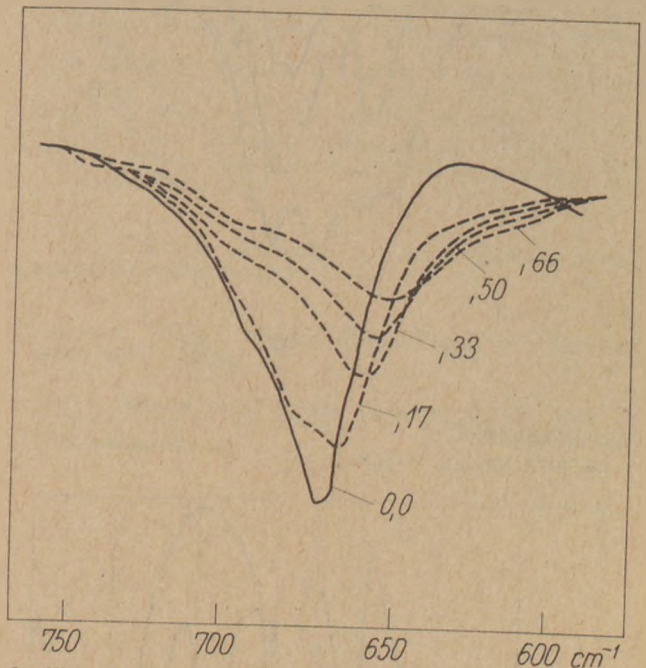
Ha az egymást helyettesítő atomok tömege, elektronegativitása stb. hasonló, akkor koordinációs egységeik rezgési frekvenciája is hasonló. Ilyenkor nem jelennek meg új sávok a szilárd oldatok spektrumában, és az eredeti sávok fokozatos eltolódását és rendszerint kiszélesedését észleljük.

Természetesen e két határeset között fokozatos átmenetekkel is találkozunk. E jelenségeket a 2. és 3. ábrán mutatjuk be.

A 2. ábrán a Zn_2SiO_4 (Willemit) és a vele izomorf Zn_2GeO_4 alkotta szilárd oldat sorozat spektrumának alakulását szemléltetjük [5]. Látható, hogy a germánium bevitelével az SiO_4 egység sávjai (900 és 400 cm^{-1} környékén) fokozatosan csökkennek és megjelennek a GeO_4 egység sávjai (750 és 320 cm^{-1}). A ZnO_4 egységhez tartozó sáv (600 cm^{-1}) — amelyet az anionban bekövetkezett változások csak kissé befolyásolnak — csak fokozatos eltolódást szenved. Ezek a jelenségek fordítva is hasznosíthatók; segítségükkel az egyes koordinációs egységekhez tartozó sávok hozzárendelése (azonosítása) végezhető el sok esetben.



2. ábra. Az infravörös spektrum alakulása $Zn_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ szilárd oldatokban



3. ábra. Az $Mg_3(Al_xSi_{4-x})O_{10} \cdot Na_x^+$ (szaponit) izomorf sor 670 cm^{-1} sávjának alakulása x függvényében

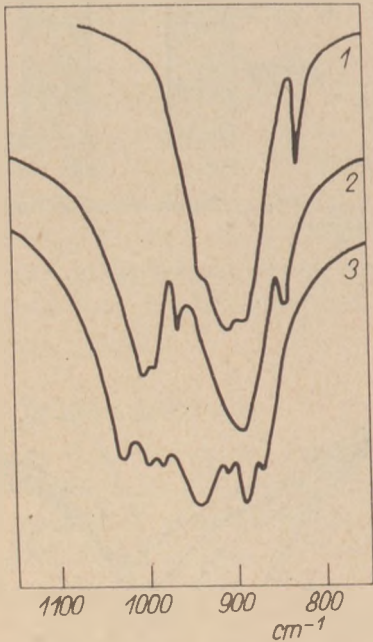
4. táblázat

r_A (Å)		Si-O (ν_3) cm^{-1}	Si-O (ν_1) cm^{-1}	AO_6 cm^{-1}
0,65	Mg_2SiO_4	1001	892	422, 362, 298
0,69	Ni_2SiO_4	988	882	347
0,72	Co_2SiO_4	973	875	316
0,75	Fe_2SiO_4	963	879	325, 317
0,80	Mn_2SiO_4	958	863	~300
0,99	Ca_2SiO_4	953	859	nincs! ionos

A 3. ábrán viszont az $Mg_3(Al_xSi_{4-x})O_{10} \cdot Na_x^+$ (szaponit) izomorf sor egyik sávján mutatjuk be azt az esetet, amikor a SiO_4 és AlO_4 egységek közötti erős kölcsönhatások miatt a spektrumban új sáv nem jelentkezik, hanem az Si-O sávok fokozatosan eltolódnak és szélesednek [6].

Izomorf helyettesítés a kation helyén az anion rezgéseit csak kevésbé befolyásolja, eltérések csak a kation-oxigén rezgéseknél mutatkoznak (lásd 4. táblázat). Látható, hogy a Si—O sávok az olivin sorban a kation méretének növekedtével fokozatosan kisebb hullámszámok felé tolódnak.

Az izomorf vegyületekkel kapcsolatosan elmondottak természetesen fordítva is érvényesek. Ha két azonos aniont tartalmazó vegyület (ABO_x és



4. ábra. Si—O vegyértékrezgések nem izomorf ortoszilikátokban

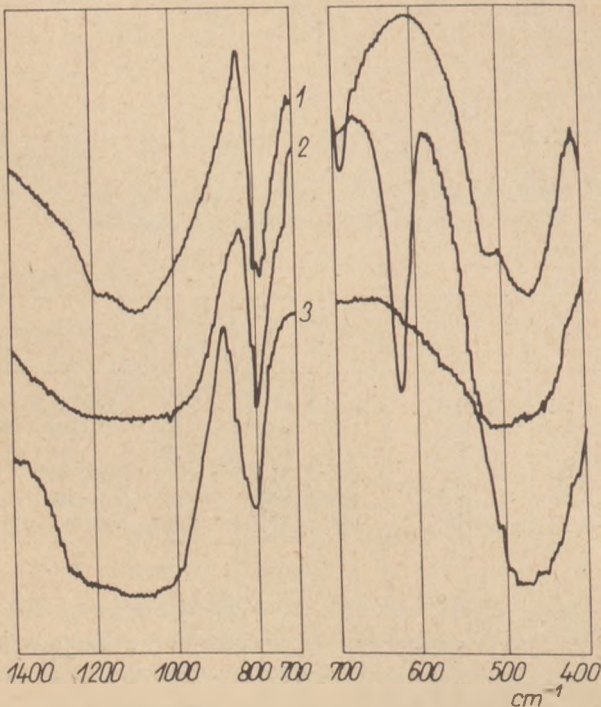
1. Ba_2SiO_4 2. Mg_2SiO_4 3. $Ca_3Mg(SiO_4)_2$

CBO_x) spektruma hasonló, majdnem biztos, hogy a két vegyület izomorf. Ha nem izomorfok, akkor spektrumaikban is eltérések mutatkoznak. A 4. ábrán példaként bemutatjuk három nem izomorf ortoszilikát spektrumát [8].

Az előzőekből következik még az is, hogy ugyanazon vegyület *polimorf* módosulatai különböző spektrumot adnak. Ennek egyik klasszikus példája a SiO_2 módosulatainak infravörös spektruma (5. ábra).

Látható, hogy a kvarc, krisztobalit és amorf SiO_2 egymástól jól megkülönböztethető. A kvarcra jellemző a 800 cm^{-1} körüli szimmetrikus Si—O vegyértékrezgési sáv felhasadása. A kvarc és a krisztobalit a 692 cm^{-1} ill. a 640 cm^{-1} Si—O deformációs sávban térnek el, és végül az amorf kvarc ebben a tartományban egyetlen sávot ad 800 cm^{-1} -nél. Ezt az eltérést használja fel Nemezz és Bélafiné [9] kristályos kvarc és amorf kvarc egymás melletti meghatározására. Említett szerzők mérték a $800/692\text{ cm}^{-1}$ sávok extinkció arányát tiszta kristályos kvarcban (ez kb. 2,7) és kristályos kvarc és amorf kvarc elegyében. Az elegyekben ez az arány az amorf kvarctartalommal nő, hiszen az amorf kvarc spektrumában a 692 cm^{-1} sáv hiányzik. A módszer megfelelő kalibrációval alkalmas amorf kvarc mennyiségi meghatározására kristályos kvarc mellett.

Az előbbieken bemutatott általános elvek és jelenségek gyakorlati alkalmazására vonatkozóan igen sok közlemény található az irodalomban. Ezek felsorolására ezen cikk keretében nem vállalkozhatunk. Mindenesetre ezek a munkák — néhány kivétellel — kvalitatív megállapításokra szorítkoznak. Szerepet játszik ebben az is, hogy az infravörös technikában még általában is kevésbé alkalmazott és kidolgozott szilárd anyagok mennyiségi analízise, mert a KBr-pasztillázással kapcsolatos mintaelőkészítés igen sok hibalehetőséget rejt magában [10]. Itt különösen a minta pasztillázás előtti megfelelő és reprodukálható őrlése, az őrlés és pasztillázás során végbemenő esetleges átkristályosodások és nem utolsósorban a kalibrációs görbék felvételéhez szükséges standard minták helyes megválasztása okoz problémát. Mindenesetre a minta szemcseméretének őrléssel történő csökkentése egy bizonyos szemcseméret határig az infravörös sávok intenzitásnövekedéséhez vezet, elsősorban a szemcséken bekövetkező fényszóródás fokozatos növekedése miatt. Igen intenzív vagy hosszú ideig tartó őrléssel viszont az ellenkező hatást érhetjük el, amikor is az anyag „kolloiddá” történő őrlése miatt a sávok az amorf anyagokra jellemző széles lapos alakot vesznek fel.



5. ábra. Kvarc különböző módosulatainak infravörös spektruma (KBr-ben)

1. kvarc; 2. krisztoballit; 3. amorf kvarc

A kevés mennyiségi analízissal foglalkozó munka közül megemlítjük a kaolinit és SiO_2 meghatározását bauxitban [11, 12]; cankrinit és szodalit arány meghatározását vörösiszapban a cankrinit 1105 cm^{-1} , vagy 620 cm^{-1} hullámszámú, és a szodalit spektrumában nem jelentkező sávja alapján [13.]

Végezetül rá kell mutatni arra, hogy az infravörös spektrofotometria nem versenyezhet az egyes ásványok minőségi és mennyiségi meghatározásánál a röntgendiffrakciós módszerekkel. Vannak azonban speciális esetek és problémák, amikor az infravörös spektrofotometria felülmúlja a röntgendiffrakciós módszer nyújtotta lehetőségeket. Ezek közül is talán a legfontosabb, hogy egyes rezgések (különösen az O—H vegyértékrezgések) már a nukleáció (kristályképződés) igen kezdeti fázisában érzékenyen jelzik az infravörös spektrumban a lokális rendezettségeket. Pl. *White* [14] bemutatta, hogy egy röntgendiffrakcióban teljesen amorfnak mutató talajban az infravörös spektrum határozottan kimutatja kristályos gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) jelenlétét az O—H vegyértékrezgések alapján. Ugyancsak érzékenyen reagál a spektrum egy — a kristályszerkezetbe beépülő — módosító alkatrész rendezett vagy rendezetlen elhelyezkedésére [8]. Jó példa erre *Tarte* egyik munkája [15], aki ezt a jelenséget használja fel mullit és szilimannit megkülönböztetésére az infravörös spektrum segítségével. Alkalmazható továbbá az infravörös spektrofotometria üveges rendszerek

vizsgálatára, mert a spektrumban azonosíthatók az üveg-hálózatot kialakító koordinációs egységek sávjai még akkor is, ha globálisan rendezetlen szerkezetről van szó [16].

Irodalom

- [1] *G. Herzberg*: Molekulaszinképek és molekulaszervezet 11. Akadémiai Kiadó, 1959.
- [2] *J. P. Mathieu*: Spectres de Vibration et Symétrie des Molecules at de Cristaux; Hermann, Paris, 1945.
- [3] *P. Tarte*: Spectrochimica Acta 23A, 2127 (1967).
- [4] *P. Tarte*: Spectrochimica Acta 27A, 961 (1971).
- [5] *P. Tarte*: Spectrochimica Acta 18, 467 (1962).
- [6] *V. Stubican, R. Roy*: The Amer. Mineralogist 46, 32 (1961).
- [7] *P. Tarte*: Spectrochimica Acta 19, 25 (1963).
- [8] *P. Tarte*: Silicates Industriels No 7—8, 1 (1963).
- [9] *Nemecz E., Bétafióé Réthy K.*: A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei 5, 287 (1961).
- [10] *Jónás K., Solymár K.*: 2nd Internat. Symposium on Anal. Chem. Ljubljana, 1972. jún. 12—17.
- [11] *Jónás K., Solymár K.*: Acta Chimica 66, 1 (1970).
- [12] *J. L. White*: ICSOBA Konferencia, Besztercebánya 1972.
- [13] *Jónás K., Solymár K.*: Később megjelenő közlemény
- [14] *J. L. White*: Soil Science 112, 22 (1971).
- [15] *P. Tarte*: Silicates Industriels 24, 7 (1959).
- [16] *P. Tarte*: Proceedings of the International Conference Delft, July, 1964.

Энау, Клара: Изучение силикатов методом инфракрасной спектрографии

Jónás, Klára: Silikatuntersuchungen mit Infrarotspektrophotometrie

Jónás, Klára: Examination of Silicates by Infrared Spectrophotometry

Lapunk példányonként megvásárolhatók.

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

[14] *Trischler, F.*: Hungarian Scientific Instruments. 21 (1971).

[15] *Doering, K.*: Silikattechnik 22, 417 (1971).

[16] *Dancsi, Zs.*: Silikattechnik. Megjelenés alatt.

[17] *Volínetz, M. I.*: Ukrain. Khim. Zhur. 11, 18 (1936).

Trischler F.: Szilícium-dioxid tartalom mennyiségi meghatározási lehetőségei direkt injekciós entalpiometriával

A direkt injekciós entalpiometria (DIE) (egyres közleményekben termometria vagy kvantitermia) lényege az, hogy a vizsgálandó oldathoz feleslegben adjuk a reagenst és mérjük a felszabaduló hőmennyiséget. Ezen az elven alapuló hét módszert ismertet a cikk, melyek egymástól szelektivitásban, a felszabaduló hőmennyiség mértékében és zavaró effektusokban különböznek. A módszerek megfelelő kiválasztásával a SiO_2 -tartalom az 1—100 százalékos koncentrációintervallumban gyorsan és nagy pontossággal meghatározható.

Тришлер, Ф.: Возможности количественного определения двуокиси кремния методом непосредственной инъекционной энтальпиметрии

Szűcnység непосредственной инъекционной энтальпиметрии (ДИЕ) (в некоторых публикациях термометрия или же квантитермия) заключается в том, что к испытываемому раствору добавляют избыток реагента и измеряют выделяющееся тепло. В статье описывается два метода, основанных на этом принципе, которые отличаются друг от друга селективностью, размерами выделяющегося тепла и помехами, возникающими при измерении.

Путем соответствующего подбора метода содержание двуокиси кремния может быть быстро и точно определено в интервале от 1 до 100%.

Trischler, F.: Quantitative Bestimmungsmöglichkeiten des Siliziumdioxidgehaltes durch direkter Injektionsenthalpimetrie

Die direkte Injektionsenthalpimetrie (DIE) (in einigen Mitteilungen Thermometrie oder Quantithermie genannt) besteht im wesentlichen darin, daß der zu untersuchenden Lösung der Reagent in Überschuß zugegeben und die frei werdende Wärmemenge gemessen wird. Es werden sieben, auf diesem Prinzip beruhende Verfahren beschrieben, die sich bzgl. der Selektivität, der frei werdenden Wärmemenge und der störenden Effekte unterscheiden. Bei entsprechender Wahl der Verfahren, kann der SiO_2 -Gehalt im Konzentrationsintervall von 1—100%, rasch und mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Trischler, F.: Quantitative Determination Possibilities of Silica by Direct Injection Enthalpymetry

Direct injection enthalpymetry (DIE, in some textbooks "thermometry" or "quantithermy") consists in adding a suitable reagent solution to the solution under examination and measuring the heat released during the reaction. Seven possibilities of the DIE-method for the determination of silica are outlined, differing in their selectivity, heat quantity released and disturbing effects. By a suitable choice of methods silica contents can be determined in the range 1—100% rapidly and with a high accuracy.

HIRDESSEN AZ

ÉPÍTŐANYAG

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

**Lapkiadó Vállalat,
1073 Budapest VII., Lenin körút 9—11.**

Krómoxid tartalmú üvegek kristályosodása*

KEYWORTH, B. — ROGERS, P. S.
Tudományos és Technológiai Állami Intézet, London

Bevezetés

A CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ rendszerbe tartozó üvegek azért tarthatnak érdeklődésre számot, mert metallurgiai salakok ezek összetételének hordozói, különös tekintettel arra, hogy a nagyolvasztó salakok mikrokristályos üveg-kerámiákká (pyroceram, vitrokerámia) alakíthatók át.

A nagyolvasztó salak olvadék önmagában nem hűthető le üveggállapotban, ezért célszerű összetételében a szilíciumdioxid mennyiségének növelése (Kleunantaski és Kerrison, 1966). Kis mennyiségben alkalmas megfelelő nukleáló anyag is adagolandó az olvadékhoz lehűtés előtt; a nukleátor (mineralizátor) gyakran valamelyik átmeneti fém oxidja. Jelen munkát azért végeztük egy kísérlet során, hogy alapvető felvilágosítást nyerjünk ezen üvegek ellenőrzött devitrifikációja, kristályosodása során észlelhető nukleációs és kristályosodási folyamatokról.

Az üvegösszetételt a nagyolvasztó salakok átlagos összetételéből vezettük le a négy fő alkotóra egyszerűsítve, kb. 25%-nyi SiO₂ növeléssel. Az összetétel: 32 CaO, 15 Al₂O₃, 53 súly% SiO₂, a kiindulási alap, és a CaO-t helyettesítettük MgO-dal 2%-os lépcsőkkel 10%-ig. Különböző mennyiségű

krómoxidot adagoltunk az alapüvegekhez egészen a krómoxid 0,6 súly%-os, 1500 °C-os oldódási határértékéig. Az így előállított üvegmintákat meghatározott hőkezelésnek alávetve vizsgáltuk a kristályosodást.

Kísérleti rész

Az üvegek készítése

Az alapanyagok: analitikai tisztaságú CaCO₃, MgO, Al₂O₃, tiszta kvarcüveg por (99,9% SiO₂) és purissimum minőségű Cr₂O₃. A CaCO₃-at 150 °C-on szárítottuk, az SiO₂-ot és Cr₂O₃-ot 950 °C-on, a MgO-ot és Al₂O₃-ot 1300 °C-on előízzítottuk.

Az üveget 100 g-os keverékből elektromos kimenetben 1500 ± 10 °C-on olvasztottuk. Az olvadék egyensúlyi állapotba való hozatala 90 óráig tartott, három közbenső lehűtéssel, porráórléssel és újraolvasztással, ami a homogenitás biztosításának érdekében történt. Az üveget végül egy acél lapra öntöttük és így hosszú csík keletkezett. Ezeket aztán megközelítőleg 5 mm-es kockákká szabtuk fel a további kísérletekhez.

A legtöbb üveg levegő közegben készült, de némelyek készültek oxigén, és 10% hidrogént tartalmazó nitrogén közegben is. Ez azért történt, hogy a krómion változó oxidációs állapotának hatása összehasonlítható legyen. Minden olvadék Pt té-

* A X. Szilikátipari Konferencián elhangzott előadás.

Az üvegek összetétele

1. táblázat

Alapüveg összetétel súly%	Gázközeg	Cr ₂ O ₃ s% analízis szerint			
32CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	levegő	0,16	0,37	0,51	0,59
2MgO 30CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	levegő	0,16	0,35	0,50	0,61
2MgO 30CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	H ₂ N ₂	0,26	—	0,46	—
4MgO 28CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	levegő	0,14	0,35	0,46	0,63
6MgO 26CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	levegő	0,12	0,33	0,46	0,58
6MgO 26CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	H ₂	0,23	—	—	0,67
10MgO 22CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	oxigén	—	0,41	0,56	—
10MgO 22CaO 15Al ₂ O ₃ 53SiO ₂	H ₂ N ₂	0,12	—	—	—

gelyben készült, kivéve azokat, melyek redukáló közegbe kerültek, ezeknél molibdén tégelyeket használtunk. Az összetételváltozatok részletei az elemzett krómoxid tartalommal az 1. táblázatban található.

Krómozid elemzése

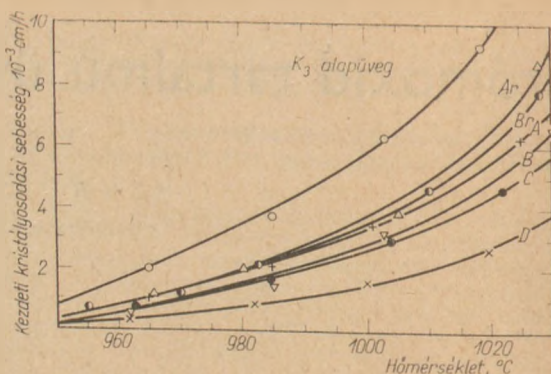
Az összes krómoxid tartalmat nátriumperoxidban való megömlesztéssel határoztuk meg. Az így készült bikromátot fölös mennyiségű ferró-alumínium-szulfáttal redukáltuk, és vissza titráltuk standard kálium-bikromát oldattal. A Cr^{6+} alakban jelenlevő krómot az üvegpornak sósav és hidrogénfluorid oldat keverékében ismert mennyiségű arzéntrioxid jelenlétében történő feloldásával határoztuk meg. A redukálóanyag felesleget káliumjodáttal via jódklorid titráltuk.

A krómoxidra vonatkozó talált összes értékeket az 1. táblázat tünteti fel. Meghatároztuk minden leolvastott üveg Cr^{6+} tartalmát is. Az elemzések azt mutatták, hogy a Cr^{6+} ionok és az összes krómoxid viszonyozsáma állandó érték: $0,17 \pm 0,01$ volt. Az oxigén közegben olvasztott két üvegben $0,34 \pm 0,01$ volt ez az arány. A redukáló körülmények között készült üvegek analizését a „National Physical Laboratory”-ban (Nemzeti Fizikai Laboratórium) végezték el elektronspin-rezonancia méréssel és a Cr^{2+} - összes Cr_2O_3 tartalom arányára $0,85 \pm 0,03$ arányt találtak (Barrey, 1969).

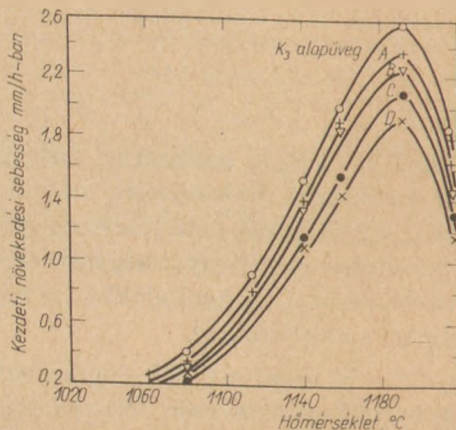
Eredmények

Az üvegek felületről kiinduló kristályosodása

Az üvegminta hőkezelése elektromos fűtésű tokos kemencében történt $\pm 2^\circ\text{C}$ pontossággal szabályzott hőmérsékleten, különböző hosszúságú ideig. Minden üveg a felületről befelé induló kristályosodást mutatott, dendrikus tűk megjelenésével. Vékony csiszolatok készültek, melyek vizsgálata ásványtani mikroszkóppal, áteső fényben történt. A kristályforma éles volt és a felszíni növekmény mélysége meglehetősen egyenletes. Megmértük a felületi kristályosodás vastagságát az idő függvényében, és elkészítettük a különböző összetételű üvegek sebesség és hőmérsékleti izotermák függvényét. Az összefüggés általában egyenes volt a kristályvastagság meghatározási hibáján belül ($\pm 4\%$) bár néhány vonal mintha enyhén felfelé görbülő jelleget mutatna, miként azt Williamson és Rogers (1968, 1969) találta hasonló vasoxidtartalmú üvegek esetében. Röntgendifrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy a fő kristályfázis anortit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ és wollastonit, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ volt. Kis mennyiségben diopszid, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ is kimutatható volt nagyobb MgO tartalmú üvegeknél.



1. ábra. Levegőben és H_2/N_2 közegben olvasztott 2% MgO-tartalmú üveg kristályosodási sebessége. Az összes krómoxid-tartalom %-ban sorrendben: A: 0,16, B: 0,35, C: 0,50, D: 0,61, Ar: 0,26, Br: 0,46. K_3 alapüveg. Ordináta: Kezdeti kristályosodási sebesség 10^{-3} cm/h; abszcs.: hőmérséklet, $^\circ\text{C}$



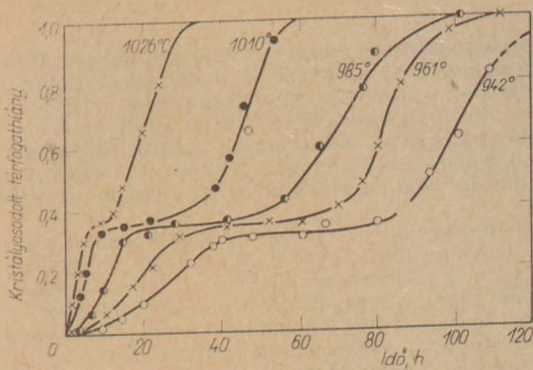
2. ábra. Levegőben olvasztott 2% MgO-tartalmú üvegek kristálynövekedési sebessége. A krómoxid-tartalom miként az 1. ábránál. Ordináta: Kezdeti növekedési sebesség mm/h-ban. Hőmérséklet, $^\circ\text{C}$

Ez a fázis a minták felszínéhez közel dendrites formában jelent meg.

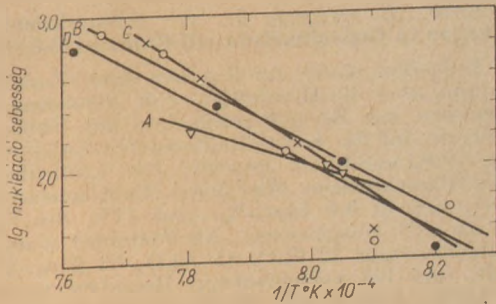
A kristályosodási sebességet a 0 időre vonatkoztatva a vastagság és idő függvényéből vezettük le. A hőmérséklet függvényében felvett görbéket dolgoztunk ki. Ezek az adatok a 2% MgO és különböző krómoxid adalekot tartalmazó üveg esetében, mely levegő közegben olvadt meg, az 1. és 2. ábrán kerültek bemutatásra.

Megfigyelhető, hogy a krómoxid adagolás a kristályosodási sebesség fokozatos csökkenését eredményezi, miként azt az 1. ábra mutatja. Természetesen kisebb ezek kristályosodási sebessége mint a krómoxidot nem tartalmazó alapüveg kristályosodási sebessége. Az Arrhenius görbékből mind a 17 levegő közegben olvasztott üveg kristályosodási sebességének aktiválási energiáját meghatároztuk, melyek kifejezetten felületről kiinduló kristályosodást mutattak. Erre 115 ± 15 kcal/mol érték adódott, ami közel áll a Williamson és Rogers (1968, 1969) által hasonló üvegek viszkozus folyására kapott aktiválási energiaértékhez. A redukáló atmoszférában olvasztott üvegek kristálynövekedésének aktiválási energiája is hasonló volt.

Meghatároztuk a felületről kiinduló kristályoso-



3. ábra. A kristályosodott térfogathány az idő függvényében, 6% MgO-ot és 0,33% Cr₂O₃-at tartalmazó üvegben
Ordináta: kristályosodott térfogathány absz. idő, h.



4. ábra. A nukleáció sebesség Arrhenius egyeneseci 6 és 10% MgO-tartalmú üvegnél
Az összes Cr₂O₃ súly %-ban amint következik: A: 0,15, B: 0,33, C: 0,46, D: 0,58

dás sebességét az oxigénközegben olvasztott üvegminták esetében is. Nem volt lényeges különbség az oxidáció következtében nagyobb Cr⁶⁺/CO³⁺ arány mellett sem, a levegő-közegben olvasztott megfelelő összetételekhez viszonyítva. A kristálynövekedésre meghatározott aktiválási energia 124 ± 5 kcal/mol volt.

Belső nukleáció és növekedés

A 6% MgO-ot és 0,3% feletti Cr₂O₃-at tartalmazó és a 10% MgO tartalmú levegőn olvasztott üvegek belső kristályképződést mutattak izoterm hőkezelés nyomán a hozzákapcsolódó felszínen belüli kristálynövekedéssel egybekötve. Ez a belső devitrifikálódás két fokozatban ment végbe. Az elsőben diopszidhoz közelálló összetételű klinopiroxén dendritek képződtek, a másodikban az anortit kristályosodása következik és betölti a dendritek közötti üregeket. A kétfokozatú folyamat kristályosodásának vizsgálata a kristályosodott tömegnek az idő függvényében elvégzett meghatározásával történt. Ez polírozott és savazott mintáknál mikroszkóppal, visszavert fényben történt, alkalmazva a vonalmenti elemzési technikát a tömegkristályosodásra, követve Howard és Cohen (1947) módszerét. A 3. ábra a 6% MgO és 0,33 súly % Cr₂O₃ tartalmú üvegekből levezetett egyeneseket mutatja, melyeken jól látható a két szakasz.

Az óránként egy cm³ térfogatban képződött kristálymagok számát közvetlen számolással állapítottuk meg, mért vastagságú vékonycsiszolatokon, mikroszkóppal, áteső fényben.

tuk meg, mért vastagságú vékonycsiszolatokon, mikroszkóppal, áteső fényben.

A dendriteket egy meghatározott területen belül számoltuk meg. Az így meghatározott I. nukleáció-sebességek szolgálták a nukleáció aktiválási energiájának meghatározására az Arrhenius összefüggés alapján, miként azt a 4. ábra mutatja. Az így szolgáltatott értékek 110, 130 és 100 ± 20 kcal/mol volt a 6% MgO tartalmú B, C és D üvegekre, valamint 80 kcal/mol a 10% MgO tartalmú üvegekre.

Értékelés

Minden 6%-nál kisebb MgO tartalmú üveg a felületről kristályosodott, lényeges belső devitrifikáció nélkül. Az anortit és wollasztont keverék esetében a felszíntől kiinduló kristálynövekedési sebességet a krómoxid adagolás csökkentette, függetlenül attól, hogy az üveg oxidáló vagy redukáló közegben olvadt. Korábbi vizsgálatok szerint általában úgy találták, hogy a kristálynövekedés az üvegben a viszkozitástól függ és a jelen munkában levezetett aktiválási energia arra utal, hogy a sebesség a viszkozus folyástól függő. Ebből az következik, hogy a krómoxid adagolásnak növelnie kell az üveg viszkozitását és mind a három típusú krómion hasonló hatású, bár különböző mértékben. Foglalkoztak már a Cr²⁺, Cr³⁺ és Cr⁶⁺ környezetének egzakt természetével az üvegszerkezetben. Valószínű, hogy a Cr³⁺ oktaéderes koordinációban és a Cr⁶⁺ tetraéderesben van, vagy mint kromát vagy mint szilikromát csoport (Nath, Paul és Douglas, 1965). Cr²⁺ valószínűleg szintén jelen van mint komplex ion, és bár ez hálózatmódosító helyzetben lehet, ennek a nagy mérete szintén a viszkozitás-növelő hatásra utal.

A CaO helyettesítése MgO-al az alapüvegben hatással van mind a viszkozításra, mind a likvidus hőmérsékletre. Alacsony hőmérsékleten a kristályosodás sebessége növekedett a MgO tartalom növekedésével, de a magas hőmérsékleten ellentétes hatást figyeltünk meg. Ez várható volt, mint-hogy alacsony hőmérsékleten a MgO adagolás hatására a viszkozitás csökkenése a túlsúlyban levő hatás, de nagyobb hőmérsékleten a likvidusz hőmérséklet közelsége a sebességszökkenésben nyilvánul meg (2. ábra).

Azt találtuk, hogy bár az anortit és wollasztont volt a fő kristályos fázis a felszíni növekedésnél, diopszid volt gyakran az első fázis, ami megjelent, ha az üveg MgO-ot tartalmazott. Magasabb MgO-szinten, ha belső devitrifikáció lépett fel, diopszid dendritek voltak az első növekmények. A belső

növekedési sebesség mind a MgO , mind a Cr_2O_3 tartalomtól függ, ami arra enged következtetni, hogy spinell kristályok lehetnek az első nukleonok, bár túl kis mennyiségben ahhoz, hogy megjelenhetne a diffrakciós felvételen, vagy a mikroszkóp alatt. Minél könnyebb a spinell kristályok nukleációja, annál könnyebb az anortit is, amely térhálós szerkezettel rendelkezik. A spinellnukleáció a devitrifikáció első lépése, minthogy a tanulmányozott összetétel az anortit mezőben van, és nem a diopszidban. A Cr^{6+} ion jelenléte a nagy poly-anionok szélén előnyös lehet a spinell magok képződése számára és ez elősegíti a nukleációsebesség növekedését oxigénben olvasztva szemben a levegőben olvasztással.

Irodalom

- Barry, T. I. (1969): Magánközlés.
 Howard, R. T., Cohen, M. (1947): Trans. AIME 1972. 413.
 Klemanski S., Kerrison, B. (1966): Chem. Ind. 1747.
 Nath, P., Paul, A., Douglas, R. W. (1965): Phep. Chem. Glasses, 6, 203.
 Williamson, J., Rogers, P. S. (1969): Építőanyag 27. 342.
 Williamson, J., Rogers, P. S. (1968): Proc. 9th Conf. Silicate Ind. Bp.

Keyworth, B.—Rogers, P. S.: Krómoxid tartalmú üvegek kristályosodása

Nagyolvasztósalakokból készülő üvegkerámia-gyártással kapcsolatos kutatási program keretében, annak részeként vizsgálták a króm-oxidok hatását a kalcium-magnézium-alumínium-szilikátüvegek kristályosodására. A levegőn olvasztott üvegekben a Cr_2O_3 oldhatósága 0,6 súly%-nak adódott, itt a króm 17%-a Cr^{6+} -alakú volt. Standard összehasonlító összetételként 32 CaO, 15 Al_2O_3 , 53 SiO_2 elegy szolgált, és különböző mennyiségű Cr_2O_3 adagolása mellett a CaO-t egyre több, max. 10% MgO-val helyettesítették. A legfeljebb 4% MgO-t tartalmazó üvegeknek csak a felülete devitrifikálódott, ahol dendrites anortit- és wollastonit-kristályok képződtek. A Cr_2O_3 -adagolás csökkentette a növekedési sebességet, viszont fokozta azt a növekvő MgO-tartalom. A 4% MgO-nál és 0,15% Cr_2O_3 -nál többet tartalmazó üvegek belseje kristályosodott, abban diopszid és anortit keletkezett, amelyek mért csíráképződési sebessége a hőmérséklettől majdnem független volt. Az oxigén-atmoszférában való olvasztáskor a Cr^{6+} /összes Cr arány kétszer akkora volt, mint az egyébként azonos, de levegőn olvasztott üvegeknél, és a csíráképződés gyorsult. A redukáló környezetben olvasztott üvegeknél a csíráképződés sebessége kisebb volt, viszont gyorsabban nőttek a kristályok. A polarizáló erőn és környező a króm-ionokon alapuló modellt javasolnak.

Кейворт, Б.—Роджерс, П. С.: Явления кристаллизации стекол, содержащих окиси хрома

В рамках исследовательской программы, связанной с производством стеклянной керамики, изготавливаемой из металлургических шлаков, были проведены исследования влияния окисей хрома на кристаллизацию кальциево-магнезито-алюминатовых силикатных стекол. В расплавленных на воздухе стеклах растворимость Cr_2O_3 составляла 0,6% его веса, причем 17% хрома находилось в форме Cr^{6+} . В качестве стандартного компарирующего состава применялась смесь 32% CaO, 15% Al_2O_3 и SiO_2 . При дозировке различного количества Cr_2O_3 происходило замещение окиси кальция окисью магния, максимум до 10%. У стекла, содержащего не более 4 вес. % окиси магния, была расстеклована только та поверхность, где образовались кри-

сталлы дендритного анортита и волластанита. Добавка окиси хрома Cr_2O_3 уменьшает, а добавка окиси магния увеличивает скорость кристаллизации. При содержании окиси магния более 4% и Cr_2O_3 более 0,15% кристаллизовалась внутренняя часть стекла, в которой образовывались диопсид и анортит, скорость образования ростков которых почти не зависит от температуры.

При плавлении в атмосфере, насыщенной кислородом, соотношение Cr^{6+} и $(Cr^{6+} + Cr^{3+})$ было вдвое больше, чем у аналогичных стекол, расплавленных на воздухе, причем скорость образования ростков увеличилась. У стекол, расплавленных в восстановительной среде, скорость образования ростков меньше, а роста кристаллов больше. Предлагается модель, основанная на поляризующей силе и на ионах окружающего хрома.

Keyworth, B.—Rogers, P. S.: Kristallisierungsercheinungen in Glasschmelzen mit Chromoxid-Gehalt

Als Teilgebiet wurde im Rahmen eines Forschungsprogramms über die Herstellung von vitrokeramischen Erzeugnissen aus Hochofenschlacken der Einfluß der Chromoxide auf die Kristallbildung der Kalzium-Magnesium-Alumino-Silikate geprüft. Die Löslichkeit des Cr_2O_3 in Glasschmelzen, über deren Oberfläche sich Luft befindet, betrug 0,6 Gew.-%, und 17% des Chroms wurde als Cr^{6+} ausgewiesen. Als Standard wurde eine Zusammensetzung 32 CaO, 15 Al_2O_3 , 53 Gew.-% SiO_2 gewählt, und bei verschiedenen Beigaben von Cr_2O_3 wurde bis 10% CaO Grad für Grad durch MgO ersetzt.

Eine Entglasung wurde bei höchstens 4 Gew.-% MgO enthaltenden Glasschmelzen bloß auf der Oberfläche beobachtet, wo sich dendritische Anortit- und Wollastonit-Kristalle bildeten. Die Wachstumsgeschwindigkeit nahm mit der Zugabe von Cr_2O_3 ab, wuchs dagegen bei den höheren MgO-Gehalten. In Glasschmelzen mit mehr als 4% MgO und 0,15% Cr_2O_3 bildeten sich auch im Bad Kristalle, deren gemessene Keimbildungsgeschwindigkeit von der Temperatur fast unabhängig war. Beim Schmelzen in Sauerstoffatmosphäre ergab sich das Verhältnis $Cr^{6+}/(Cr^{6+} + Cr^{3+})$ doppelt so hoch, als bei sonst gleichen, doch in der Luft erschmolzenen Gläsern, und auch eine größere Keimbildungsgeschwindigkeit. Diese letztere Größe lag bei reduzierend erschmolzenen Gläsern niedriger, hier ergaben sich aber für die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle höhere Werte. Es wird ein auf der Polarisierungskraft und der Umgebung der Chromione beruhendes Modell vorgeschlagen.

Keyworth, B.—Rogers, P. S.: Crystallization Phenomena in Glasses Containing Cr_2O_3

The influence of chromium oxides on crystallisation of calcium magnesium aluminosilicate glasses has been investigated as part of a research programme on the production of glass-ceramics from blastfurnace slags. The solubility of Cr_2O_3 in glasses melted in air was 0.6 wt %, with 17% of the chromium as Cr^{6+} . The composition 32 CaO, 15 Al_2O_3 , 53 wt % SiO_2 was taken as standard, and CaO replaced by MgO in steps up to 10%, at various levels of added Cr_2O_3 .

Glasses with 4 wt % MgO or less devitrified from the surface only, to give dendritic crystals of anorthite and wollastonite. The growth rate was decreased by the addition of Cr_2O_3 , but increased with increasing MgO contents. The activation energy was consistent with viscous flow control. Glasses containing more than 4% MgO and 0.15% Cr_2O_3 crystallised internally to give diopside and anorthite, in distinct stages. Melting under oxygen gave $Cr^{6+}/(Cr^{3+} + Cr^{6+})$ twice that for equivalent glasses melted in air, and an enhanced nucleation rate, but similar rates of surface growth. Glasses melted under reducing conditions had a lower nucleation rate, and the rate of crystal growth was not reduced by as much as occurred in the corresponding glasses melted under oxidising conditions. These phenomena can be partially explained in terms of the environment of the various types of chromium ion in the glass structure.

A ma tudománya – a holnap technikája

OLVASSA RENDSZERESEN MŰSZAKI TUDOMÁNYOS SZAKLAPJAINKAT!

Mindig széleskörűen tájékoztat a szakterület helyzetéről, eseményeiről, újdonságairól

Anyagmozgatás, Csomagolás
Bányászati és Kohászati Lapok
BÁNYÁSZAT
Bányászati és Kohászati Lapok
KŐOLAJ ÉS FÖLDGÁZ
Bányászati és Kohászati Lapok
KOHÁSZAT
Bányászati és Kohászati Lapok
ÖNTÖDE
Bőr- és Cipőtechnika
Elektrotechnika
Energia és Atomtechnika
Élelmezési Ipar
Építőanyag
Épületgépészet
Az Erdő
Faipar
Finommechanika
Fizikai Szemle
Gép
Gépgyártástechnológia

Hidrológiai Közlöny
Híradástechnika
Ipari Energiagazdálkodás
Ipargazdaság
Járművek, Mezőgazdasági Gépek
Kép- és Hangtechnika
Közlekedéstudományi Szemle
Magyar Alumínium
Magyar Építőipar
Magyar Grafika
Magyar Kémiai Folyóirat
Magyar Kémikusok Lapja
Magyar Textiltechnika
Mélyépítéstudományi Szemle
Mérés és Automatika
Műanyag és Gumi
Műszaki Élet-
Papíripar
Városépítés
Villamosság

FENTI KIADVÁNYAINK ELŐFIZETHETŐK

minden postahivatalban,
a Posta Központi Hírlap Iroda (József nádor tér 1.) csekkszámlijára vagy átutalással, valamint
a Technika Háza műszaki könyvboltjában (V., Szabadság tér 17.)

PÉLDÁNYONKÉNT KAPHATÓK

V., Váci utca 10.
VI., Bajcsy-Zsilinszky út 76. szám alatti Hírlapboltokban.

HIRDETÉSEKET FELVESZ A LAPKIADÓ VÁLLALAT HIRDETÉSI OSZTÁLYA

VII., Lenin körút 9–11. I. em. 120. (222-251).