

302 935



ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari
Tudományos Egyesület
folyóirata

3

XXXIII. ÉVFOLYAM
BUDAPEST, 1981. MÁRCIUS
EPITAA 33 (3) 81-120 (1981)

9

A mész- és cement-, az üveg-, a finomkerámia-, a tégl-, a cserép-, a beton- és kő-kavicsipar, a szigetelőanyagok iparának tudományos szakirodalmi folyóirata

Szerkesztőbizottság:

elnöke:

Dr. Talabér József

felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

tagjai:

Dr. Beke Béla

Bretz Gyula

Csizi Béla

Erdély Imre

Dr. Grofcsik Elemér

Hajnal Lajos

Dr. Hinsenkamp Alfréd

Dr. Jilek József

Dr. Kovács Róbert

Kováts Jenő

Lenkei György

Dr. Lócsei Béla

Riesz Lajos

Száder Rudolf

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

Dr. Tóth Kálmán

Träger Tamás

TARTALOM

<i>Mcsedlov Petroszjan, O. P. – Scsotkina, T. – Szapozsnyikova, N. I. – Talabér József – Bocsi Katalin:</i> A szilárdfázisú klinkerképződési reakciók összefüggése a nyerskeverék ásványi összetételével és hőkezelésének körülményeivel	81
<i>Szöllösi József:</i> A síküveg két oldalának szilárdságkülönbsége	85
<i>Szabóné Sipos Lujza – Vassányi István – Szabó Sándor:</i> Hematit klórozódási mechanizmusának tanulmányozása röntgendiffrakciós fázisanalitis segítségével a porcelánok nemesítésének vizsgálata során	92
<i>Lenkei Mária – Molnár Barnabásné:</i> Füzérradványi illitek hatása a porcelán edénymasszák technológiai tulajdonságaira	98
<i>Kocsis Géza:</i> Üvegek szerkezeti rendezetlensége	105
<i>Verdes Sándor:</i> A pép konzisztenciájának befolyása az őrlőmalmok meghajtási energiaigényére	111
Kitüntetés	84
A világ szilikátiparából	104
„TECNARGILLA 1980” Kiállítás	116
Lapszemle	117

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Мчедлов – Петросян, О. – Щеткина, Т. – Сапожникова, Н. – Талабер, Й. – Вочи, К.:</i> Зависимость твердофазовых реакций клинкерообразования от минералогического состава сырьевых смесей и условий их тепловой обработки	81
<i>Сёллөши, Й.:</i> Разница прочностей двух сторон листового стекла	85
<i>Сабоне, Ш. Л. – Ваишани, И. – Сабо, Ш.:</i> Исследование механизма хлорирования гематита с помощью рентгенодифракционного анализа при испытании обогащения сырья при производстве фарфора	92
<i>Ленкеи, М. – Молнар, В. не.:</i> Влияние фюзерадваньсктх иллитов на технологические свойства фарфоровых масс для посуды	98
<i>Кочиш, Г.:</i> Структурная неупорядоченность стекло	105
<i>Вердеш, Ш.:</i> Влияние консистенции паст на расход энергии при вводе мельниц ..	111

INHALT

<i>Mtschedow Petroszjan, O. P. – Schotkina, T. Ju. – Sapodschnikowa, N. I. – Talabér, J. – Bocsi, K.:</i> Zusammenhang der Festphasen-Klinkerbildungsreaktionen mit der Zusammensetzung der Rohgemische und den Umständen der Wärmebehandlung	81
<i>Szöllösi, József:</i> Festigkeitsdifferenz der beiden Seiten des Tafelglases	85
<i>Frau Szabó Sipos, Lujza – Vassányi, István – Szabó, Sándor:</i> Verfolgung des Chlorierungsmechanismus von Hämatit durch Röntgendiffraktions-Phasenanalyse, im Zuge der Untersuchung der Porzellanveredelung	92
<i>Lenkei, Mária – Molnár, Barnabásné:</i> Auswirkungen der Illite aus Füzérradvány (Ungarn) auf die technologischen Eigenschaften der Porzellangeschirrmassen	98
<i>Kocsis, Géza:</i> Strukturordnung von Gläsern	105
<i>Verdes, Sándor:</i> Der Einfluß der Breikonsistenz auf den Antriebsenergiebedarf der Mahlmühlen	111

CONTENTS

<i>Mchedlov Petrosyan, O. P. – Shchotkina, T. Yu. – Sapozhnikova, N. I. – Talabér, J. – Bocsi, K.:</i> Connexionmecion between Solid State Clinkerisation Reactions with the Mineralogical Composition and Thermal Treatment Conditions of Raw Mixes ..	81
<i>Szöllösi, József:</i> Strength Differences between the Two Sides of Sheet Glass	85
<i>Sipos, Lujza (Mrs. Szabó) – Vassányi, István – Szabó, Sándor:</i> X-ray Diffraction Examination of the Chlorination Mechanism of Hematite; a Possible Method for the Melioration of Porcelain	92
<i>Lenkei, Mária – Molnár, Barnabásné:</i> Effect of Illite Sorts from Füzérradvány on Technological Propertics of Chinaware Bodies	98
<i>Kocsis, Géza:</i> Structural Disorder of Glasses	105
<i>Verdes, Sándor:</i> Effect of Paste Consistency on Energy Demand of Wet Ball Mibling .	111

A szilárdfázisú klinkerképződési reakciók összefüggése a nyerskeverékek ásványi összetételével és hőkezelésének körülményeivel

O. P. MCSEDLÓV-PETROSZJAN* – T. JU. SCSOTKINA* – N. I. SZAPOZSNYIKOVA* – TALABÉR J.** – BOCSI K.**

*Juzsgipro cement, Harkov.

** Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest.

Az analitikai tisztaságú CaCO_3 , illetve a különböző természetes karbonátos kőzetekben (kréta, mészkövek) és a belőlük készített nyerskeverékekben jelenlévő kalcit disszociációs reakcióinak DTA-DT és infravörös spektroszkópiás vizsgálata kimutatta, hogy ez a folyamat a következő kinetikai egyenletekkel írható le:

$$\sqrt[3]{1-\alpha} = 1 - k \cdot t \quad (1)$$

vagy

$$\sqrt[3]{1-\alpha} = 1 - k \cdot \ln t \quad (2)$$

ahol: t = a CaCO_3 disszociációjának időtartama,

α = disszociációs fok,

k = sebességi állandó.

Polidiszperz anyagok esetében az [1] egyenletben a sebességi állandó figyelembe veszi a granulometria, a hőmérséklet és a CO_2 parciális nyomásának hatását. Ha a kísérletet a reagáló anyagnak a CO_2 gyors eltávozását biztosító vékony rétegében hajtjuk végre, a reakciókinetika a [2] egyenlettel írható le. Itt a sebességi állandó figyelembe veszi a karbonát-komponens természeté-

nek (a kalcit szerkezetének, a kísérő ásványok tulajdonságainak) hatását.

Infravörös spektroszkópiával meghatároztuk a Szovjetunió különböző lelőhelyeiről származó mészkövek és kréták disszociációs sebességi állandóit, amelyekből kiszámítottuk a disszociáció empirikus aktivációs energiáit (E_a). A vizsgált mészkövek E_a értékei, a kémiai, ásványi összetételeikben és fizikai-mechanikai tulajdonságaikban eltérő karbonátok esetében, 85–270 kJ/mól között változnak.

Megállapítottuk, hogy a különböző mészkövek és kréták infravörös spektrumaiban a CO_3^{2-} vegyértékrezgések frekvenciájának növekedésével nő a CaCO_3 -disszociáció empirikus aktivációs energiája és kristályainak mikrokeménysége.

A 6%-nál nagyobb agyagos szennyeződést és amorf kovasavat tartalmazó mészkövek disszociációjánál az E_a értékek (az analitikai tisztaságú CaCO_3 173 kJ/mól E_a értékéhez viszonyított) csökkenése a szennyezőanyagok katalitikus hatásával magyarázható.

Azonos mészköveknél az egyenlő energia-ráfordítással előidézett CaCO_3 -disszociáció sebessé-

geinek összehasonlítása azt mutatta, hogy az őrléskor adagolt 0,5% kalcium-nitrát ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) jelentősen gyorsítja a reakciót. Ennek során a kinetikai görbén gyakorlatilag nem található „telítési szakasz”. Ha a mézskőhöz az őrléskor ugyanennyi mennyiségű CaF_2 -t adagolunk, ez gyorsítja a folyamat kezdő szakaszát, de a befejezési szakaszt jelentősen lassítja. Azonos mennyiségű alumínium-foszfát ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) a CaCO_3 -disszociáció sebességének csökkenését idézi elő. Az adalékoknak a disszociáció kinetikájára gyakorolt hatását izoterm és nem izoterm körülmények között egyaránt vizsgáltuk.

Ismeretes, hogy a CO_2 parciális nyomása és a gázközeg összetétele a CaCO_3 -disszociáció reakciózónájában lényegesen befolyásolja a folyamat kinetikáját [1]. Az azonos mézskövekben, különböző gázközegekben végrehajtott CaCO_3 -disszociáció kinetikai vizsgálatának (gravimetrikus módszer) eredményeit az 1. táblázatban közöljük, ahol: ΔT = a gyors termikus bomlás hőmérséklet-tartománya; $\Delta \alpha$ = a gyors bomlási szakasz intervalluma; k = a reakció sebességi állandója.

1. táblázat

Mészke dekarbonizációs jellemzői különböző gázközegekben

gázközeg	k (min^{-1})	ΔT ($^\circ\text{C}$)	$\Delta \alpha$
levegő	0,1060	860 – 930	0,6
N_2	0,0809	860 – 960	0,5
90% N_2 + 10% CO_2	0,1234	880 – 950	0,5
CO_2	0,1399	950 – 1050	0,3

Az 1. táblázatból következik, hogy a gyors bomlási szakasz kezdete N_2 -közegben és levegő-közegben gyakorlatilag azonos hőmérsékleti tartományba esik. $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ közegben ez a szakasz nagyobb, CO_2 -közegben pedig sokkal nagyobb hőmérsékleten jelenik meg, tehát a CO_2 -közegben a folyamat hőmérsékleti tartománya a nagyobb hőmérsékletek irányába tolódik el. Ugyanennek a mézskőnek a gyors bomlási szakaszra jellemző sebességi állandója N_2 -közegben a legkisebb, és CO_2 -közegben a legnagyobb.

Amikor vizsgáltuk a reakciózónából történő CO_2 -elvonás sebességének hatását a CaCO_3 -bomlás kinetikájára (a felszabaduló CO_2 infravörös spektroszkópiával történő mérése mellett), megállapítottuk, hogy a disszociáció E_a értéke az alábbi egyenletnek [3] felel meg:

$$E_a = E_{a_2} \pm \lambda + m \cdot Q \frac{P_0^m}{P_0^m - P^m} \quad (3)$$

ahol: E_a = az ellentétes irányú reakció aktivációs energiája,

λ = a CO_2 adszorpció hője,

Q = a reakció hőfejlésétése,

P_0 = a CO_2 egyensúlyi nyomása,

P = a CO_2 üzemi nyomása,

m = állandó.

A klinkerképződési termékek szintézisének sorrendisége a nyersanyagösszetevők fizikai állapotától és kémiai tulajdonságaitól függ, és nagymértékben ez határozza meg a klinkerásványképződés energiaszükségletét [3].

Az analitikai tisztaságú CaCO_3 azonos mennyiségű kaolinnal (proszjanovi kaolin), szintetikus géhlenittel és α -pseudowollasztonittal készített keverékeinél (kristályos porok), gyors hevítés mellett, a reakciók 900 – 1200 $^\circ\text{C}$ között játszódhatnak le.

Az égetési termékeknél, a CaCO_3 , β - C_2S , CS , C_2AS és C_3A elnyelési sávjai optikai sűrűségének mérése lehetőséget nyújtott a vegyületek mól-koncentráció-változását tükröző kinetikai görbék megszerkesztésére.

A szintézis-reakció kinetikájának matematikai leírásához az alábbi pseudokinetikai egyenleteket használtuk fel:

$$k \cdot t = - \frac{1}{\alpha \cdot m} \cdot \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-m}}{1 - m} \quad (4)$$

$$k \cdot t = - \frac{1}{\alpha^{1-m}} \cdot \ln \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (5)$$

ahol: m = heterogenitási tényező. Az m értékének 0 és 1 közötti változása a reakciókinetikának a diffúziós területről a kinetikai területre történő átmenetének felel meg.

A kalcium-karbonát kaolinnal, géhlenittel és α -wollasztonittal készített keverékeiben végbemenő szilárdfázisú reakciók kinetikai vizsgálatának kísérleti eredményeit a 2. táblázatban közöljük.

A táblázatból látható az égetési termékek fázisösszetételének a kiindulási anyagok arányától való függése, valamint a CaCO_3 -disszociáció és a C_2AS , C_3A illetve β - C_2S szintézis kinetikai paraméterei közötti kapcsolat. Mint ahogy azt a termodinamikai számításokkal kimutattuk [4], a CaCO_3 és a metakaolin, géhlenit illetve pseudowollasztonit közötti reakció a CaCO_3 disszociációs hőmérsékleténél jóval kisebb hőmérsékleten végbemeget. A CaCO_3 -disszociáció E_a értékének csökkenését az alumínium-szilikátos keverékek-

Reakciókinetikai paraméterek a CaCO_3 kaolinnal, géhlenittel és α -wollasztonittal készített keverékeiben lejátszódó szilárdfázisú reakciók esetében

A keverék összetétele	Komponensek aránya (tömeg)	Reakciókinetikai paraméterek						
		CaCO_3 disszociáció	Szilárdfázisú szintézis					
			C_2AS		$\beta\text{-C}_2\text{S}$		C_3A	
			Ea	m	Ea	m	Ea	m
$\text{CaCO}_3 + \text{kaolin}$	3,5 : 1	143,8	0,98	83,8	—	—	—	—
	6 : 1	149,7	—	—	0,02	257,7	0,02	599,4
	9 : 1	174,1	nem keletkezik		0,02	178,3	0,02	362,4
$\text{CaCO}_3 + \text{C}_2\text{AS (kr.)}$	1,5 : 1	127,1	—	—	0,98	105,0	0,98	148,4
	4 : 1	113,8	—	—	0,02	153,4	0,02	416,8
$\text{CaCO}_3 + \alpha\text{-CS (kr.)}$	1 : 1	97,6	nem keletkezik		0,02	226,3	nem keletkezik	
	3 : 1	111,9	nem keletkezik		0,02	99,3	nem keletkezik	

Ea = tapasztalati aktivációs energia (kJ/mól)

m = heterogenitási tényező

ben azzal magyarázhatjuk, hogy a vegyületek a karbonáttal szilárdfázisú reakcióba lépnek, s ily módon a disszociációs folyamatra katalitikus hatást kifejtő belit, alumínátok és CaO keletkezik. E reakciók lefolyását segítik elő az alumínium-szilikátok fázis- és kémiai átalakulásai, a kaolin átalakulása metakaolinná, az α -CS és a C_2AS kristályrácsának rendeződése.

A kapott kísérleti adatokból következik, hogy a mész – agyag keverékekben a belit többféle módon is kialakulhat.

A CaCO_3 – kaolin sztöchiometriai arányú (3,5:1) keverékeiben könnyen kialakul a géhlenit és az α -CS, amelyek a CaCO_3 -al reagálva a belit és a C_3A kialakulásához vezetnek. Ha a CaCO_3 főlegben van jelen (9 : 1 arányú keverék), a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ és a C_3A feltehetően közvetlenül alakul ki a metakaolimból és a CaO-ból; a keverékben CS és C_2AS kialakulása nem volt megfigyelhető. A géhlenitképződés a ($m = 0,98$) kémiai területen következik be. A géhlenitből és CaCO_3 -ból a C_3A kisebb Ea érték mellett képződik a kiindulási nyersanyagok kisebb aránya esetén; a reakció kémiai mechanizmusú ($m = 0,98$).

A CaCO_3 – kaolin keverék hevítésekor olyan $q = 2,00$ értékű EPR jelek keletkeznek, amelyek intenzitási maximumai kielégítően egybeesnek a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ és a C_3A szintézis maximális reakciósebességének területével.

A kapott eredmények lehetővé teszik a különböző nyersösszetételek reakcióképességében mutatkozó eltérések magyarázatát. A karbonát-disszociáció energiagátjának csökkenését, a CaCO_3 és az alumínium-szilikátok között még a tulaj-

donképpeni disszociáció kezdete előtt végbemenő, szilárdfázisú reakciók lehetősége indokolja.

Vizsgáltuk, a CaCO_3 és különböző agyagásványok, illetve analitikus és pseudowollasztonitos összetételű salakok keverékéből kiindulva, a szilárdfázisú belitképződés és az alitképződés kinetikai paramétereinek összefüggését. A kísérletek eredményeiből következően, a klinkerképződés optimális körülményei kiválasztásának kritériuma a szilárdfázisú belitképződés aktivációs energiájának a nagysága.

Ha a szilárdfázisú belitképződés Ea aktivációs energiája nagyobb, mint 180 kJ/mól, (kaolin és montmorillonit esetében), akkor az alitképződést 150–240 kJ/mól közötti Ea értékek jellemzik, és azt teljesen a Ca^{2+} ionnak a belitbe irányuló diffúziója determinálja.

Abban az esetben, ha a szilárdfázisú belitképződés Ea értéke kisebb, mint 150 kJ/mól (melilit és pseudowollasztonitos salakok), a klinkerolvadék megjelenésének időpontjában már a reszorpciónak ellenálló belitkristályok alakulnak ki. Ez esetben az alitképződés Ea értéke kb. 400 kJ/mól, és a folyamatot nemcsak a Ca^{2+} ion belitbe irányuló diffúziója, hanem a belit oldódásának a sebessége is determinálja.

Így tehát az alumínium-szilikátos komponens ásványi összetétele és a karbonát-komponens természete határozza meg az alit képződésének a kinetikáját és módosulat-összetételét. A CaCO_3 kaolinnal és montmorillonittal, vagy ezek kombinációjával készített keverékeiből főként romboédere alit keletkezik. A CaCO_3 és a hidrosillám, vagy a pseudowollasztonitos salak keverékeiből,

ugyanolyan körülmények között monoklin, melilites salak esetén pedig triklin módosulatú alit képződik.

IRODALOM

- [1] B. Delmon: Heterogén reakciók kinetikája. „Mir” Kiadó, Moszkva. 1972.
- [2] E. A. Prodan—M. M. Pavljucsenko—Sz. A. Prodan: Topokémiai reakciók törvényszerűségei. „Nauka i Technika” Kiadó, Minszk. 1976.
- [3] Sz. D. Makasev: A nyersanyag fizikai-kémiai tulajdonságainak hatása a nyerskeverék reakcióképességére és a klinkerásvány-képződési folyamatokra. VI. Nemzetközi Cementkémiai Kongresszus, Moszkva. 1974.
- [4] O. P. Mcsedlov-Petroszjan—N. I. Szapozsnyikova—T. Ju. Scsotkina: „Cement”, № 1975.

O. P. Mcsedlov-Petroszjan—T. Ju. Scsotkina—N. I. Szapozsnyikova—Talabér J.—Bocsi K.: A szilárdfázisú klinker-képződési reakciók összefüggése a nyerskeverékek ásványi összetételével és hőkezelésének körülményeivel.

A szerzők ismertetik a CaCO_3 disszociációs reakciójának kinetikai egyenleteit, figyelembe véve a granulometriának, a hőmérsékletnek, a CO_2 parciális nyomásának, valamint a kalcit szerkezetének és a kísérő ásványok tulajdonságainak a hatását. Meghatározták a disszociáció empirikus aktivációs energiáit, vizsgálták a különböző adalékanyagok és gázkezegek befolyását a CaCO_3 -disszociáció kinetikájára.

Ismertetik a CaCO_3 kaolinnal, géhlenittel és α -wollasztonittal készített keverékeiben végbemenő szilárdfázisú reakciók kinetikai vizsgálatának eredményeit. Elemzik a szilárdfázisú belitképződés és alitképződés kinetikai paramétereinek összefüggéseit.

Мчедлов—Петросян, О.—Щеткина, Т.—Сапожникова, Н.—Талабер, Я.—Бочи, К.: Зависимость твердофазовых реакций клинкерообразования от минералогического состава сырьевых смесей и условий их тепловой обработки
Avtory opiszivajut uravnenija kinetiki dissoციации CaCO_3 , s ucetom vlijanija zernovogo sostava, temperatjury, parcialnogo davlenija CO_2 , a takzhe struktury

кальцита и свойств сопровождающих минералов. Была определена эмпирическая энергия активирования диссоциации, а также было исследовано влияние различных добавок и газовой среды на кинетику диссоциации CaCO_3 . Описываются результаты испытаний кинетики твердофазовых реакций в смесях CaCO_3 с каолином, геленитом и α -волластонитом. Дается анализ кинетических параметров образования белита и алита.

Mtschedow Petrosjan, O. P.—Schtsotkina, T. Ju.—Sapodschnikowa, N. I.—Talabér, J.—Bocsi, K.: Zusammenhang der Festphasen-Klinkerbildungsreaktionen mit der Zusammensetzung der Rohgemische und den Umständen der Wärmebehandlung

Es werden die kinetischen Gleichungen der Dissoziationsreaktion von CaCO_3 dargelegt, u. zw. unter Berücksichtigung der Granulometrie, der Temperatur, des Partialdruckes von CO_2 , sowie des Einflusses der Kalzitstruktur und der Eigenschaften der Begleitmineralien. Es wurden die empirischen Aktivierungsenergien der Dissoziation bestimmt, und der Einfluß der verschiedenen Zusatzstoffe und Gasmedien auf die Kinetik der CaCO_3 -Dissoziation untersucht.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Festphasenreaktionen, die sich in den CaCO_3 -Gemischen mit Kaolin, Gehlenit und α -Wollastonit abspielen, werden angegeben. Die Zusammenhänge der kinetischen Parameter der Festphasen-Belit- und Alitbildung wurden analysiert.

Mchedlov-Petrosyan, O. P.—Schotkina, T. Yu.—Sapozhnikova, N. I.—Talabér, J.—Bocsi, K.: Connexion between Solid State Clinkerisation Reactions with the Mineralogical Composition and Thermal Treatment Conditions of Raw Mixes

Factors affecting the kinetic equations of the dissociation reactions of CaCO_3 are discussed, with special emphasis to granulometry, temperature, partial pressure of CO_2 , the structure of calcite and accessory minerals. Empirical activation energy of the dissociation was determined and the effect of various admixtures and gaseous atmospheres on the kinetics of CaCO_3 dissociation examined.

Kinetic parameters of solid state reactions in mixes of CaCO_3 with kaolinite, gehlenite, α -wollastonite are described and connexions between solid state kinetics of belite and alite formation discussed.

Kitüntetés

A Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsa

A Szocialista Magyarorszáért Érdemrend kitüntetésben részesítette

Dr. Szabó János ÉVM államtitkár elvtársat

A Munka Érdemrend arany fokozata kitüntetésben részesítette

Trefil István az ÉVM főosztály-vezetőjét

A kitüntetéshez gratulál a

Szilikátipari Tudományos Egyesület Vezetősége

A Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsa

több évtizedes kiemelkedő politikai, gazdasági munkássága elismerésé-ként, nyugállományba vonulásaa lkalmából

Varga Gyulának, az Üvegipari Művek Salgótarjáni Öblösüveggyára igazgatójának

Szocialista Magyarorszáért Érdemrend kitüntetését adományozta.

Megérdemelt pihenéséhez jó egészséget kíván a Szilikátipari Tudományos Egyesület Vezetősége

A síküveg két oldalának szilárdságkülönbsége

SZÖLLŐSI JÓZSEF

Szilikátipari Központi Kutató- és Tervező Intézet, Budapest

Korábbi cikkeinkben [1] a szilikátüvegeknek az elméletihez viszonyított kis gyakorlati szilárdságát okozó tényezőkkel foglalkoztunk. Ilyen tényezők a *kémiai inhomogenitások*, a 10–100 μm átmérőt is elérő zárványok, amelyeknek a magja kis hőtágulási, a kvarcüveghez közelálló, SiO_2 -ben dús anyag, amelyet alkáli-oxidokban (tehát nagy hőtágulási tényezőjű anyagokban) dús zárványhész vesz körül: az ilyen típusú zárványok elsősorban nem tökéletesen feltáródott *homokszemcse maradványok*: más típusa a kémiai inhomogenitásnak a nagy hőmérsékleten még homogén üvegnek a kidolgozási hőmérsékletre lehűlése közben történő *szételegyedéséből* adódik. Ugyancsak rontják az üveg szilárdságát a *fizikailag oldott vagy kémiailag kötött gázok*. A *szén-dioxid és vízgőz tartalmú atmoszféra*, amelyben az üveg végtermékké formálódása történik, szintén *szilárdságcsökkentő tényező*. Jelen cikkünkben azt vizsgáljuk meg, hogy a függőleges irányban húzott síküvegek (Fourcault, Pittsbourgh) két oldalának a szilárdsága miért tér el jelentős mértékben egymástól.

A két oldal szilárdságkülönbsége

Boneff és Schwiete már 1956-ban megállapította (2), hogy a hidrogénfluorid oldat nem egyenletesen támadja az üvegfelszínt. Egyes helyeken mély krátereket mar az üvegbe, máshol kisebb mértékű és viszonylag egyenletesebb az anyageltávolítás. Ugyancsak ők közölték azt is — tudomásunk szerint először —, hogy a síküvegnek a két oldalát különböző módon marja a sav, az egyikben több krátert („aktív centrum”-ot) kelt, a másikban kevesebbet. Mi a régebbi közleményünkben leírt módon külön-külön vizsgáltuk a salgótarjáni síküvegnek a kemencéhez közelebbi, melegnek nevezett és a kemencétől távolabbi, hidegnek emlegetett üvegoldalból 0,1 n sósavval 1 óra alatt szobahőmérsékleten kioldható nátrium mennyiségét. Azt állapítottuk meg, hogy a *meleg oldalon több a savval kioldható nátrium* mind a 2, mind a 3, mind a 7 mm vastagságú üvegek esetében. S ez a *nagyobb felületi alkáli-oxid koncentráció kisebb szilárdsággal jár együtt*.

Vizsgálati eredményeinkből kitűnt az is, hogy a meleg oldal nagyobb nátriumtartalma csak részben annak a következménye, hogy a kemence tetején egy vékony, nátrium-oxidban gazdag üvegréteg úszik gyorsan előre a húzógépig, hogy ott ez a nátriumban gazdag üveganyag forduljon függőlegesbe; a melegoldali nagyobb —savval kioldható— nátrium mennyiséget részben a *húzás közben az üvegfelszín irányában ható nátriumdiffúzió is növeli*. Legkisebb volt a 7 mm-es üvegnek a fajlagos törési keresztmetszetre számított szilárdsága, legnagyobb a 2 mm-esé. Legnagyobb volt a 7 mm-es üveg felületéből kioldott nátrium mennyiség, legkisebb a 2 mm-esből. S leggyorsabban húzták a három üveg közül a 2 mm-es vastagságút, leglassabban a 7 mm-eset. Utóbbi tehát tovább tartózkodott a 950–550 °C közötti hőmérséklettartományban mint a vékony üveg, emiatt dúsult a felülete az ebben a hőmérsékletszakaszban még gyorsan mozgó nátriumionok diffúziója révén.

A salgótarjáni síküveget samott csónakból, Fourcault technológiával húzzák, az orosházi síküveget Pittsbourgh módszerrel szabad olvadékfelszínről. S annak ellenére, hogy a hűtőtáska magasságában már nincs jelentős hőmérsékletkülönbség termoelemes méréseink tanúsága szerint a két üvegoldal között (mivel Orosházán a kemence felé néző oldalt intenzívebben hűtik), változatlanul megtartva a hideg és meleg oldal elnevezést, az *1. táblázatban* tüntetjük fel azt az erőt, amely 3 mm vastagságú, 30 \times 80 mm felületű üvegminták eltöréséhez volt szükséges; a táblázatból az derül ki, hogy a Pittsbourgh üvegnek is a „meleg”-oldali szilárdsága a kisebb.

Az adatok 13-13 üveglap eltörését előidéző erők átlagértékei. A szilárdsági átlagértékeket tekintve több mint 100%-kal szilárdabb az üveg hideg

1. táblázat

3 \times 30 \times 80 mm-es orosházi síküveg-lapok eltöréséhez szükséges erő, N.

Motoroldal		Tábla közepe		Kezelőoldal	
M	H	M	H	M	H
155,8	361,2	157,6	325,9	182,0	364,5

oldala a melegnél az üvegtábla két szélén éppúgy, mint a közepén. Anélkül, hogy a táblázatban részleteztük volna az egyes meleg- és hideg oldali szilárdságokat, illetve a lapok eltörését okozó erők nagyságát, megemlítjük, hogy a legkisebb melegoldali értékek 88,3 és 114,8 N voltak, a legnagyobb hidegoldali érték (két alkalommal is) 490,5 N. A legkisebb és a legnagyobb szilárdság között tehát mintegy 500% a különbség.

Még mielőtt bármit tennénk is az üveg szilárdítása érdekében, azt a régebbi salgótarjáni sík-üveggyári és az újabb orosházi tapasztalatok alapján máris kimondhatjuk, hogy bizonyos célokra gyártott üvegnél *ésszerű lenne megjelölni, melyik volt húzás közben a hideg hűtálégtér felé néző oldala*, és az üvegeknek a rendeltetési helyükre történő beépítésekor ezt a szilárdabb oldalt kellene fordítani a nagyobb mechanikai igénybevételt elszenvedő irányba. (Pl. *termopánüveg* ablakok a fűtési idény kezdetekor szoktak elrepedni olyan fűtőrendszerek működésbe lépésekor, amelyek az ablak alatt végigvonuló csatornából áramoltatják a meleg levegőt fölfelé. Az üveg széle körben kittägyban fekszik, a kittägy megakadályozza az üveg szélének gyors felmelegedését; maga a tábla közepe azonban rögtön melegszik, tágul, húzóerőt gyakorol a hideg szélre s ebben repedést ébreszt, amely sokszor a teljes táblán végigvonul. Ha a volt „hideg” oldal fordulna a fűtőtest felé, nagyobb szilárdsága folytán kisebb lenne a repedésveszélye. *Edzett zománcozott biztonsági üvegnél* sem mindegy, hogy az erősebb vagy a gyengébb oldalt zománcozzuk be. Érdemes lenne néhány táblát a „meleg”, néhányat a „hideg” oldalán zománcozni, aztán azonos körülmények között vizsgálni a teherbíró képességüket, felmelegedés-, lehülés-, valamint szélnyomás-ellenállásukat).

Hideg és meleg oldal a mikroszkóp alatt

Annak, hogy a meleg oldalnak kisebb a szilárdsága a hidegénél, a nagyobb nátrium-oxid tartalom egymagában is oka lenne, különösen Boneff és Schwiete „aktív” centrumai-nak, valamint a mi elektronmikroszkopos vizsgálati eredményeinknek az ismeretében. Mind a folyosavas maratás, mind a mikroszkopos ugyanis azt mutatja ki, hogy ez a melegoldali nagyobb nátrium-oxid tartalom ráadásul nem is egyenletesen oszlik meg az üvegfelületben, hanem helyenként erősen feldúsult szigetekben koncentrálódik. Ahol sok a nátrium, ott sok a nagy hőtágulású anyag. *Hőmérséklet-ingadozásokor* ezekben az aktív centrumokban ébred-

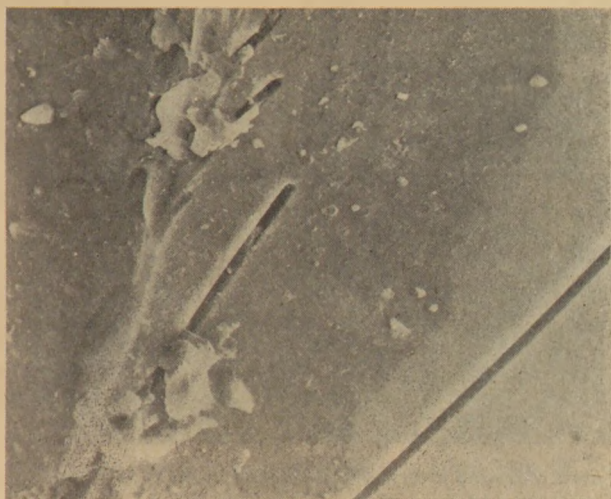
nek a mikrorepedések, a későbbi üvegtörés kiinduló forrásai. A két üvegoldal nátriumtartalmának különbségén kívül azonban egyéb okok is közrejátszanak abban, hogy a meleg oldal szilárdsága 100%-kal (néhány esetben 500%-kal) kisebb a hideg oldalénál. *A meleg oldalon több a nagy, durva zárvány.*

Törjünk el egy üveglapot úgy, hogy a „meleg” oldala legyen alul a hajlítószilárdságvizsgáló gépben, ez az oldal szenvedje el a húzást-hajlítást (amit az üveg több mint egy nagyságrenddel kevésbé visel el a nyomásnál), ekkor ebből az alsó oldalból indul ki a repedés, amely aztán végighalad a felső, a volt „hideg” oldal felé. Pásztázzuk végig a friss törésfelületet egyik szélétől a másikig (1. ábra).

A meleg oldalon a viszonylag kis nagyítás is erős zárványhalmozódásokat mutat. Ezek a zárványok repedések kiinduló forrásai. Tekintve, hogy jelen esetben már nem kétkomponensű üveggel van dolgunk, nem nátrium-szilikát zárványait szemléljük mint az [1]-ben utoljára említett két-részes cikkünkben tettük, nem könnyű a látvány alapján eldöntenünk, hogy a zárványok mik. Legnagyobb valószínűséggel azonban SiO_2 -dúsulásoknak vélhetők, mert kiállnak az alapszövetből, a mikroszkópi felvétel készítése előtti hidrogénfluoridos maratás őket kevésbé támadta meg, mint a környezetüket. Ez egy nagyobb nagyítású képen még világosabban látszik (2. ábra).

Annak, hogy az üveglavadékból kiváljon valami és a felszínre ússzon, két fő oka lehet. Vagy kisebb a felületi feszültsége az üvegmatrixénál vagy kisebb a sűrűsége. A „meleg”-oldali nátriumdúsulásnak a magyarázatát a többi síküvegalkotó komponenséhez képest kisebb felületi feszültségében találhatjuk meg. A nem tökéletesen feltárt homokszemcse-maradványok (avagy a szételegyedés hatására keletkezett SiO_2 -ben gazdag szigetecskék) az üvegénél kisebb sűrűségük miatt jutnak az olvadék tetejére. És noha a síküveg-gyárakban különféle gátak igyekeznek megakadályozni a megolvadatlanul előreszaladt nyersanyagoknak a húzókamrába kerülését, ez nem mindig sikerül. Márpedig ha egy SiO_2 -ben dús zárvány átbújt a gát alatt, kis sűrűsége miatt megint a felszínre jut, és az üvegszalag kemence felőli, általunk „meleg”-nek emlegetett oldalában fordul függőlegesbe.

Megtalálhatók azonban a „meleg” üvegoldalban Boneff és Schwiete aktív centrumai, a nátriumdúsulások is. A 3. ábrán a sav bizonyára ilyen nátriumban gazdagabb sávokból marta ki a több anyagot.



1. ábra. Orosházi síküveg „meleg”-oldali széle; 660 ×

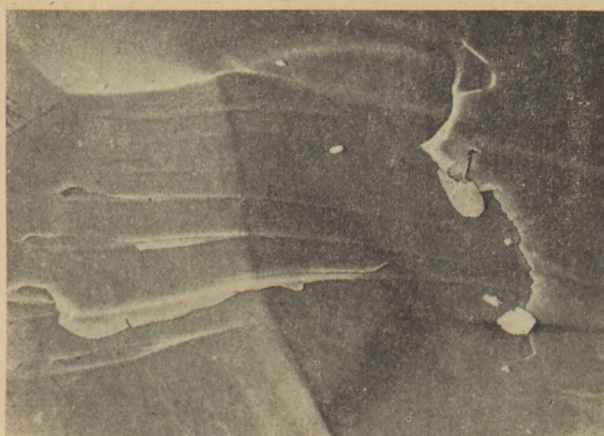


2. ábra. Mint az 1. ábra, de 3300 ×



3. ábra. Orosházi síküveg „meleg”-oldali széle; 11 000 ×

Ez a nagyítás már az apróbb kristálygócokat is szemünk elé tárja. A kis kristálycsírák az üveg szételegyedési hajlama következtében keletkezettek.



4. ábra. Az üveglap töretének középső zónája; 440 ×



5. ábra. Az üveglap töretének középső zónája; 8600 ×

Ha most követjük az új, friss törésfelületet keltett repedés irányát, haladunk a meleg oldaltól a hideg felé, a töret középső részében is felfedezhetünk kisebb-nagyobb inhomogenitásokat, egymástól kémiai összetételükben különböző zónákat, amelyeket a sav másként és másként mart meg. Ezekben az inhomogén zónákban a kémiai kötések erőssége is változik; a repedés nyilvánvalóan a legkönnyebben széttephető kötések irányában vonult tova. Nézzük meg erről a középső zónáról egy viszonylag kicsi és egy nagyobb nagyítású képet (4. és 5. ábra).

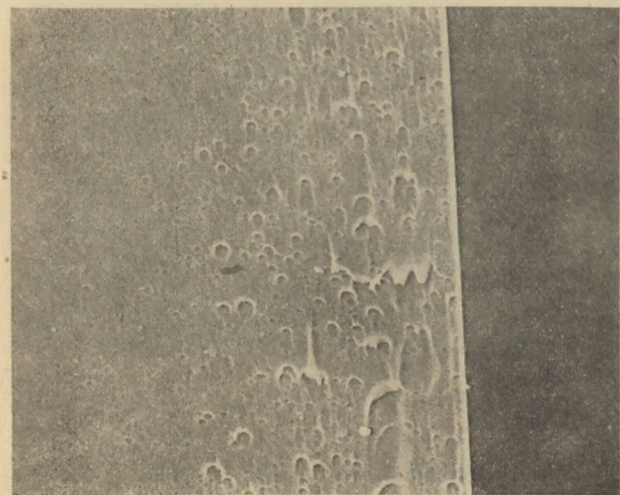
Az 5. ábrán egy repedés a fő törésvonalra merőlegesen haladva mikroinhomogenitások mentén nyomul végig az üveganyag belseje felé.

S végül a 6. ábra mutatja az üveg túloldali szélét. A HF itt is mély barázdákat, gödröket vágott a nátriumban dús területekbe.

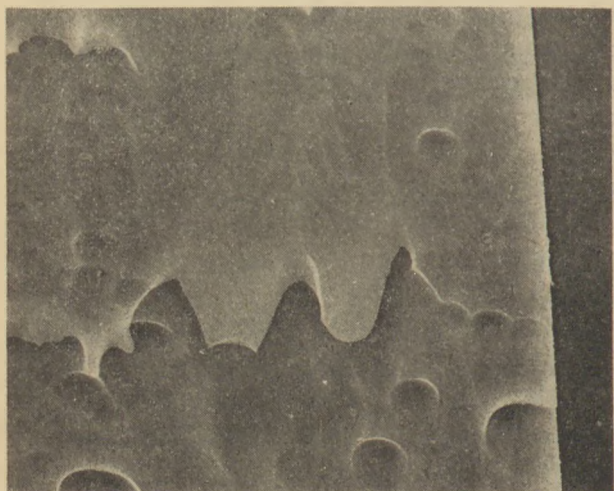
Láttuk tehát ennél az üvegnél, amelyet „meleg” oldalával lefelé fordítva helyeztünk a törőgéphez, hogy a hajlítás hatására ébredt repedés durva zárványsereglet mellől indult el az üveglap közepe s ezen túl a hidegoldali széle felé. A fordított esetben, amikor a hideg oldal kapja



6. ábra. Orosházi síküveg történek „hideg”-oldali széle; 1100 ×

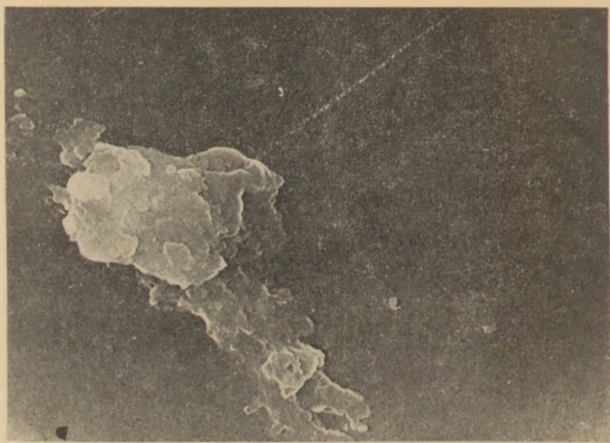


7. ábra. A hidegoldali szélén a repedést elindító buborékok; 330 ×

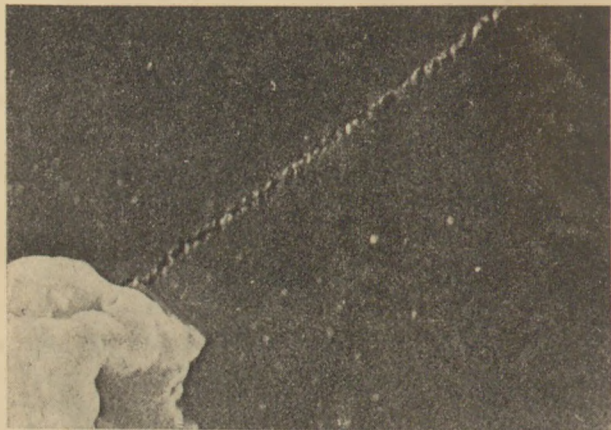


8. ábra. A 7. ábra részlete nagyobb nagyításban; 1650 ×

a hajlító erőt, azért törik nehezebben az üveg, mert a kemencében a húzógép irányába áramló üveglvadék mélyebb rétegeiből fordul függőle-



9. ábra. Zárvány a törtet középső részében; 4400 ×



10. ábra. A 9. ábra részlete nagyobb nagyításban; 11 000 ×

gesbe az üvegmassza a kemencétől távolabbi részben. A mélyebben futó rétegekben kevesebb a homokszemcse-maradvány is, a nátriumdúsulás is az említett okok miatt.

A 7. ábra szerint a hideg oldalon az üveg belseje felé elindult repedés okozója nem annyira zárvány-, mint inkább buboréksereglet volt. Ezeket a buborékokat talán a négy égő valamelyike keltette. A szalag mindkét szélén jobbról is, balról is egy-egy égő melegíti az olvadékot. Egy lehűlt és újra felmelegített olvadék buborékképzésre hajlamos. A buborékok nagyobbak és itt-ott fel is pattantak az üveg szélén, beljebb kisebbek és a számuk is egyre fogy. A 8. ábra mindezt nagyobb nagyításban szemlélteti.

Ahogy aztán beljebb és beljebb megyünk a repedés nyomán az üveg belsőbb rétegei felé, úgy válik egyre heterogénebbé az üvegszerkezet. A 9. ábra olyan zárványt mutat be, amelyből mindkét irányban indul ki repedés: a törőerő által megszabott és az erre merőleges irányban is.

Azt, hogy itt a zárványból a fő törésirányra merőleges repedés is kiindul, a nagyobb nagyítású kép erőteljesebben érzékelteti (10. ábra).

S amikor végül kijutunk a meleg oldalra, a 11. ábra szerinti látvány tárul elénk.

Ebben a zárványtömegben a repedés könnyen talált magának a felszínre kivezető utat.

Elektron-mikroszondás vizsgálati eredmények

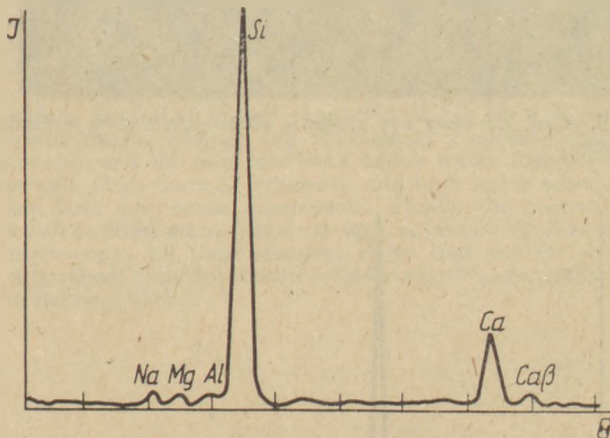
Annak dokumentálására, hogy mi minden lehet egynemű zárványban, bemutatunk néhány mikroszondás vizsgálati eredményt is.

Először lássunk egy viszonylag homogénebb üvegmátrixot. Erről a hidrogén-fluorid leoldotta a nátrium zömét, a maradék szilíciumban és kalciumban dús anyag. A 12. ábra szerint a nátrium-dúsulások zömmel gömb alakú góccokban foglaltak helyet (hasonlít ez a felvétel a Boneff és Schwiete által bemutatott aktív centrumokkal teli üvegfelszínhez); a sav által eltávolított nátriumban gazdag üveganyag helyén kerek szélű gödrök maradtak. A 13. ábra a bekeretezett terület elemzését adja.

Ugyanez a helyzet a buborékos üvegmátrixszal is; a savas kezelés után itt is főleg csak szilíciumot és kalciumot talál a mikroszonda (14. és 15. ábra).

A 16. ábrán található nagy zárványra már elsősorban a nagy SiO_2 -tartalom a jellemző (a 17. ábrán a Si intenzitás-csúcsa magasabb az előző kettőnél).

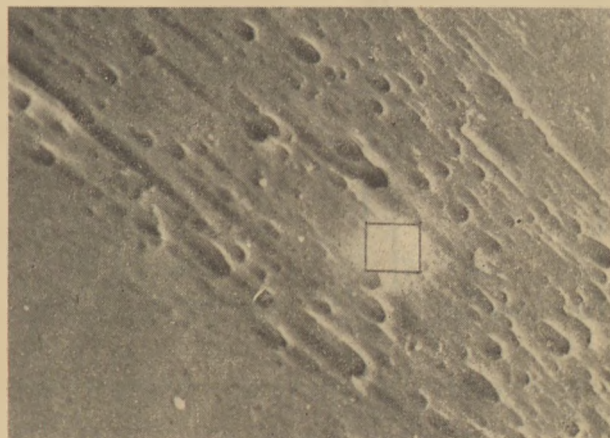
Feltételezhető, hogy a 18. ábra nyersanyag-zárványtömeget mutat, amely megolvadatlanul előreúszott a húzókamráig védőgátak ellenére is.



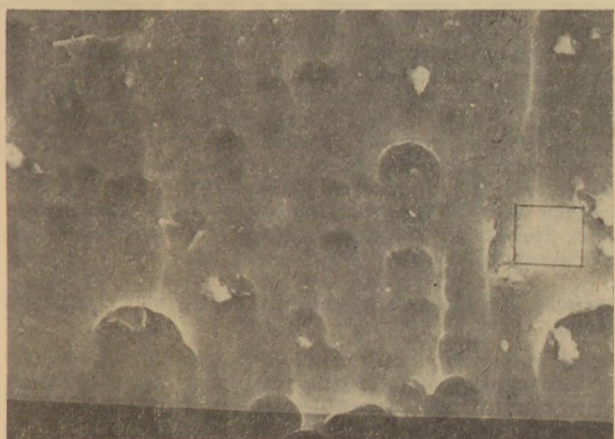
13. ábra. A 12. ábra szerinti üveg elektron-mikroszondás vizsgálati eredménye



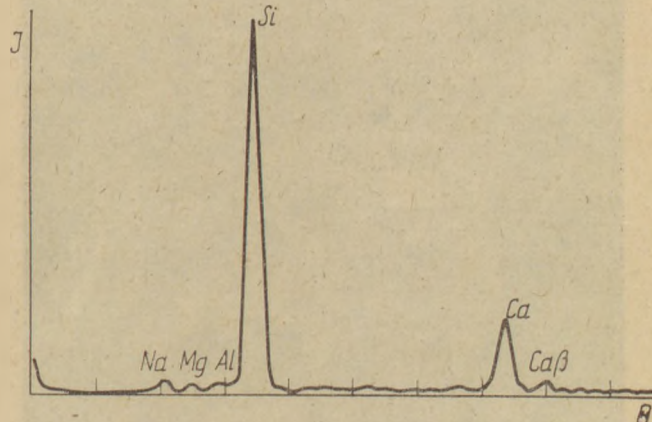
11. ábra. Az üveglap töretének melegoldali széle; 440 ×



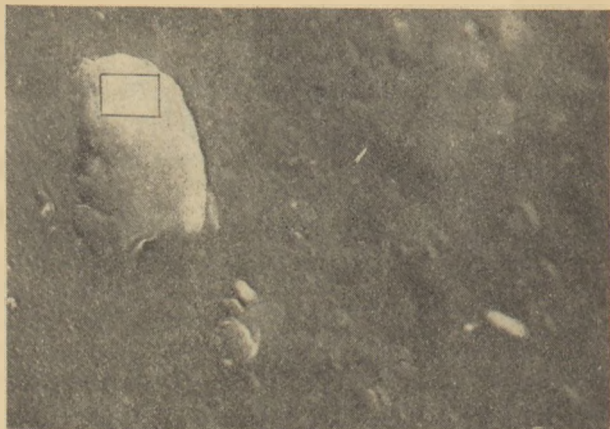
14. ábra. Buborékokkal teli üvegfelület



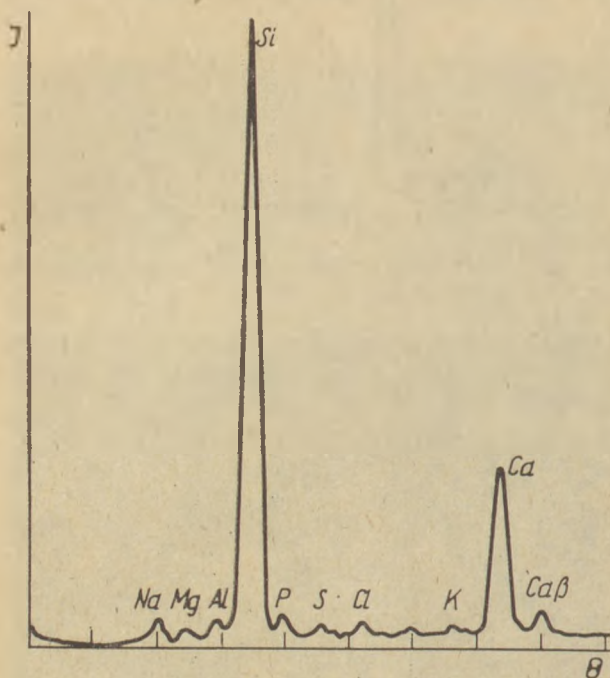
12. ábra. HF-dal megmaratott orosházi síkűveg



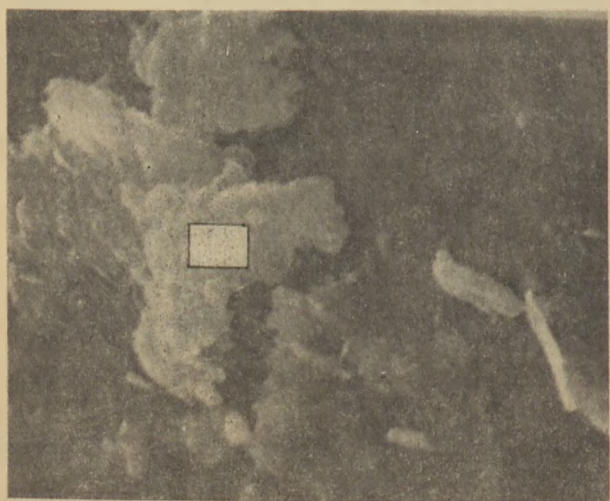
15. ábra. A 14. ábra szerinti üveg elektron-mikroszondás vizsgálati eredménye



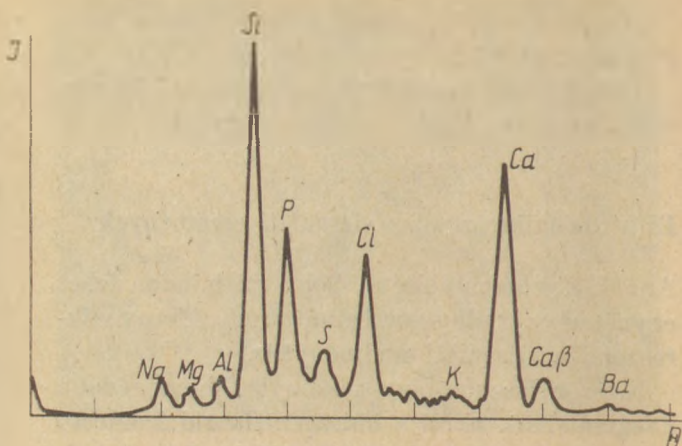
16. ábra. Zárvány egy orosházi síküveg-felületben savazás után



17. ábra. A zárvány elektron-mikroszondás vizsgálati eredménye



18. ábra. Egy, az üveg „meleg” szélében talált zárványtömeg



19. ábra. A zárványtömeg elektron-mikroszondás vizsgálati eredménye

Csehszlovákia egyes öblösüveg-gyáraiban keverőt építenek be a Feeder-csatornába, a Szovjetunióban a húzógépek elé helyezett, egymással szemben forgó keverőkkel kapcsolatban vannak kedvező tapasztalatok. Egyik esetben nőtt a palackok belső nyomásállósága; másik esetben csökkent a síküveg optikai torzításokat okozó hullámossága, s noha ezt nem írják [3] feltételezhetően csökkent a két üvegoldal nagy szilárdságkülönbsége is. A magyar üvegiparnak érdemes lenne átvennie a csehszlovák és szovjet tapasztalatokat.

IRODALOM

- [1] Szöllösi, J.: Építőanyag 26 (1974) 172–180; 27 (1975) 171–178, 220–228; 33 (1981) 153–158.
- [2] Boneff, S.; Schwiete, H. E.: Glastechn. Ber. 29 (1956) 120–127.
- [3] Mihajlova-Bogdanszkaja, Z. A. Sztyeklo i keramika 1979/1 6–7.

Szöllösi József: A síküveg két oldalának szilárdságkülönbsége

Kimutattuk, hogy a függőleges húzási módszerekkel készülő síküvegek (Fourcoul, Pittsburgh) két oldala sok szempontból különbözik egymástól. A húzás közben a kemencéhez közelebbi oldalon több a nátrium-oxid, ennek következtében ennek az oldalnak nagyobb a hőtágulása mint a kemencétől távolabbi oldalé; s mivel ez a többlet nátrium-oxid mennyiség nem egyenletesen oszlik meg az üvegfelületben, hozzájárul az üveg hullámosságához (a nagy hőtáguló csíkok erőteljesebben húzódnak össze, homorú üvegfelületet alakítanak ki). A nagyobb nátrium-oxid tartalmú oldalnak nagyobb a vízfelvevő képessége is. Mind a nagy hőtágulás, mind a vízfelvétel mikropedésekkel jár együtt. Végül a rosszabbik üvegoldal még különféle zárványokban is gazdagabb. Emiatt az üvegnek a kemencétől távolabbi oldala 100%-kal szilárdabb a kemence-oldalánál.

Селлеш, Й.: Разница прочностей двух сторон листового стекла

Было показано, что листовое стекло, изготовленное на отечественных заводах методами вертикального вытягивания (технологии фуркулит, Питтсбург), имеет различные свойства на различных сторонах. В ходе вытягивания сторона, находящаяся ближе к печи, содержит больше окиси натрия, в результате чего эта сторона

имеет более высокий коэффициент линейного теплового расширения, чем сторона, расположенная далее от печи. В связи с тем, что этот избыток окиси натрия распределяется на поверхности стекла неравномерно, это приводит к образованию волнистости) полосы с большим коэффициентом теплового расширения сильно сжимаются, образуя при этом на поверхности стекла выпуклости). Та сторона стекла, которая содержит повышенное количество окиси натрия, имеет также и большее водопоглощение. Чем больше тепловое расширение, тем больше возникает микротрещин. Кроме того, эта сторона стекла содержит также и много включений. В связи с вышеизложенным та сторона стеклового листа, которая расположена далее от печи, на 100% более прочна.

Szöllösi, József: Festigkeitsdifferenz der beiden Seiten des Tafelglases

Es wurde ausgewiesen, daß die beiden Seiten der, mit senkrechtem Ziehverfahren (Fourcault, Pittsburgh) hergestellten Tafelglassorten in mehreren Hinsichten unterschiedlich sind. Während dem Ziehvorgang ist der Natriumoxydanteil in der zum Ofen näher liegenden Seite größer und verfügt demzufolge auch über eine größere Wärmedehnung, als die vom Ofen entferntere Seite; und da dieser größere Natriumoxydanteil auf der Glasoberfläche nicht gleichmäßig verteilt ist, trägt er zur welligen Oberflächenbildung bei (die Streifen mit größerer Wärmedehnung ziehen sich stärker zusammen und bewirken

eine konkave Glasoberfläche). Die Seite mit dem größeren Natriumoxydanteil verfügt auch über ein größeres Wasseraufnahmevermögen. Sowohl die größere Wärmedehnung, als auch die Wasseraufnahme fördern die Mikrorißbildung. Die minderwertigere Seite enthält auch eine größere Anzahl von Einschlüssen. Somit verfügt die vom Ofen entferntere Seite des Glases, gegenüber der dem Ofen zugekehrten Seite, über eine, um 100% höhere Festigkeit.

Szöllösi, József: Strength Differences between the Two Sides of Sheet Glass

Several differences exist between the properties of the two sides of sheet glasses, manufactured by the vertical drawing techniques (e. g. Fourcault or Pittsburgh methods). The side being nearer to the kiln during drawing contains more Na_2O ; this side has consequently a higher thermal expansion than the far side. This excess Na_2O is not evenly distributed either, thus it causes a wavy pattern (strips of higher expansion shrink to a higher extent during cooling and thus cause a concave glass surface), and the near side has a higher water adsorption as well. High thermal expansion and high water adsorption both may cause microcracks. Finally the near side is rich in different inclusions as well, as proved by electron microscopy. All these features cause that the far side of the sheet glass has about twofold strength as contrasted to the near side.

Hematit klórozódási mechanizmusának tanulmányozása röntgendiffrakciós fázisanalízis segítségével a porcelánok nemesítésének vizsgálata során

SZABÓNÉ SIPOS LUJZA* – VASSÁNYI ISTVÁN** – SZABÓ SÁNDOR**

* Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém.

**Veszprémi Vegyipari Egyetem Ásványtan Tanszék Veszprém.

Bevezetés

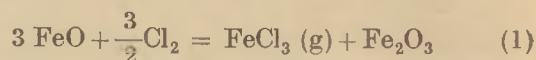
A porcelánok kémiai úton történő fehérítésének gondolata 1938-ban vetődött fel először [1], majd később számos kutatási eredményről és ipari méretű megvalósításról [2–4] olvashatunk, ahol is magas hőmérsékleten klórozás segítségével nemesítették a kerámiai terméket. A porcelánok legfőbb követelményei: a fehér szín és az áttetszőség, ezzel a beavatkozással előnyös irányba változtatható.

Az esztétikai követelményeken túl egyre súlyosabb problémát jelent napjainkban az eddig megszokott minőségű terméket biztosító nyersanyagvagon kimerülése. A törekvés, a rendelkezésünkre álló, egyre növekvő mennyiségű vasat tartalmazó nyersanyagok porcelángyártásra történő felhasználása, felveti a nyersanyagokban önálló fázisként, vagy rácspozícióba beépült formában lévő vas kiklórozhatóságának vizsgálatát. Kísérleteinkben csak az önálló fázisban, és pedig hematitban lévő vassal foglalkoztunk. A vas-oxidok, illetve hematit klórozásával foglalkozó cikkek [4–7] többnyire kohászati gyakorlati problémák megoldása során kerültek közlésre. Később bauxitok, kaolinok, alumínium-tartalmú ásványok [8–11] klórozásáról is jelentek meg közlemények, melyekből a nyersanyagok vas-oxid-tartalmának kiklórozódási folyamatára is kaptunk felvilágosítást.

A kutatók a klórozási reakció előrehaladását, vagy a maradékok tömegváltozásának folyamatos mérése, vagy a gázfázis elemzése segítségével állapították meg. Mi az előbbi megoldást választottuk, azzal a kiegészítéssel, hogy kihasználtuk a szakaszosan üzemeltetett készülékünknek azt az előnyét, hogy ezen reakciók maradékait röntgendiffrakciós fázisanalízis alá is vetettük. Ezt

azért láttuk fontosnak, mert a hematitot redukív atmoszférában, CO jelenlétében is klóroztuk, ebben az esetben pedig lehetőség van redukált fázisok megjelenésére (Fe_3O_4 , FeO , Fe , stb.) is.

Ennélfogva, a tömegvizsgálás alapján alapuló reakció előrehaladás mértékének meghatározása esetleg hibás lehet. Az említett irodalmak nem tértek ki ezen lehetőség vizsgálatára, mígnem 1977-ben FeO és Fe_2O_3 klórozásának vizsgálata során Neushütz és munkatársai [12] kimérték, hogy a Fe_2O_3 redukált formái gyorsabban klórozódnak, mint a hematit és megállapították, hogy mind tiszta Cl_2 , mind pedig $\text{CO} + \text{Cl}_2$ gázkeverék alkalmazása esetén, az általuk alkalmazott folyamatos tömegvesztés mérés és folyamatos gázfázis elemzési eredmények csak akkor egyeztetethetők össze, ha a következő reakció lejátszódását feltételezték: pl.: wüstit esetében



Munkánk jelentősége így abban áll, hogy ezen eredményeket a hematit redukációs klórozásának tanulmányozása során röntgendiffrakciós felvételek segítségével bizonyítottuk, és egyben tisztáztuk a bruttó reakció elemi lépéseit, mechanizmusát.

Kísérleti rész

A modellanyagot a festékiparban használatos vas-oxid sárga (Bayer 920-as minőség) limonitos porfesték kezelésével állítottuk elő úgy, hogy ezt 5%-os zselatin oldattal gyúrtuk össze, majd pasztilláztuk. Szárítás után elektromos izzító kemencében 1023 K-en 2 órán át hőkezeltük, lehűlés után törtük, szitáltuk, majd súlyállandó-

ságig 378 K-en szárítottuk. A kísérletekhez a 315–500 μm -es szemcsefrakciót használtuk fel. Az anyagról készült röntgendiffrakciós felvétel jól kristályosodott hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) jelenlétéről tanúskodott (3. ábra).

A minták klórozását úgynevezett csónakos égető-csőves berendezésben végeztük [8].

Első lépésként kísérleteket végeztünk a hematit klórgázzal bekövetkező reakciójának vizsgálatára 873, 973 és 1123 K-en. A reaktorba helyezett hematit mintát N_2 atmoszférában fűtöttük fel a reakció hőmérsékletére, majd a kísérlet befejezése után ugyancsak N_2 atmoszférában hűtöttük le szobahőmérsékletre. A tömegvesztéseget (V) a kiindulási anyagmennyiségre vonatkoztatott százalékban adjuk meg.

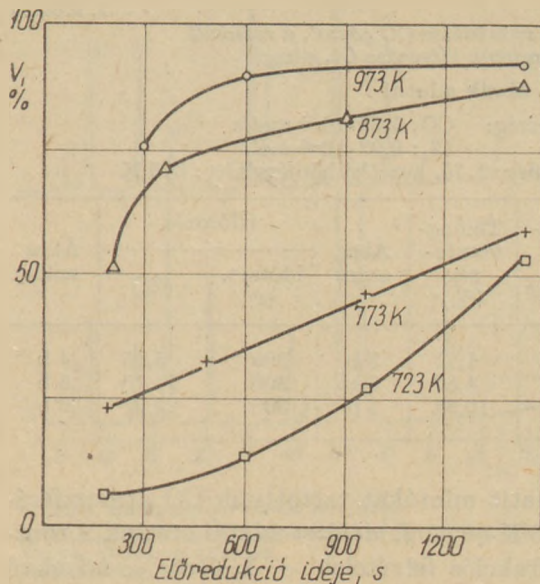
A félórás reakcióidővel elért tömegvesztés értékeit az 1. ábrán (1–3 görbe) szemléltetjük.

A növekvő klórfelesleg növekvő kihozatalt eredményez.

A klórozási szilárd maradék a röntgendiffrakciós mérések szerint minden esetben hematit volt. Amennyiben az előbbivel azonos kísérleti körülmények között, a klórgáz mellé szénmonoxidot vezetünk (a CO/Cl_2 mólarány = 0,66) – az 1. ábra 4-es diagramját kaptuk.

A szilárd maradék minden esetben hematit. A klórozó gázelegy CO tartalma jelentős kihozatal növekedést, átlagban 50%, okozott.

A szénmonoxid hatását tanulmányozandó a reaktorban, a lineáris gázsebességet konstans érté-



2. ábra. Előredukált hematit klórozása CO/Cl_2 gázeleggyel. Klórozási idő $t = 1800$ s

ken tartva ($\approx 0,086$ m/s), a gázkeverékben a CO/Cl_2 arányt változtattuk (8–0,12 közt).

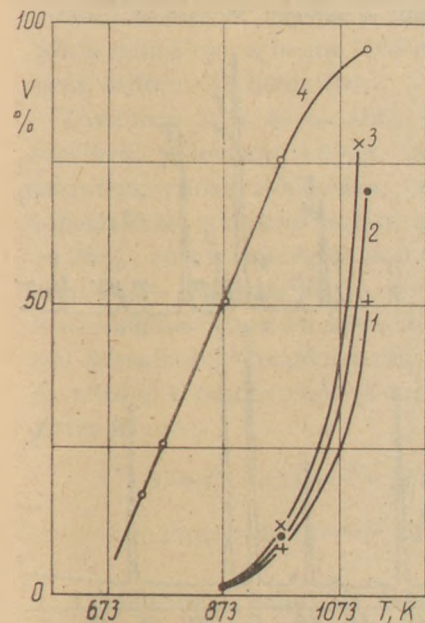
A két gáz arányának megváltoztatása, egyedi ingadozásoktól eltekintve, lényegesen nem befolyásolja sem az adott kísérleti paraméterek mellett elérhető tömegvesztés értékeit, sem a szilárd maradék fázisösszetételét (az utóbbi ismét mindegyik esetben hematit).

Megállapítottuk, hogy a CO redukáló hatásában keresendő a konverzió növekedés oka. Emellett szól az is, hogy az előzetes CO-os kezelés időtartamának növekedésével megnövekszik a klórozási tömegvesztés (2. ábra).

Bizonyíthatóan egyetlen klórozási maradékban sem jelennek meg a hematit redukációs termékei, ami arra enged következtetni, mint ahogy Neuschütz és munkatársai is megállapították, hogy a klórgáz a redukált formákat a hematithoz viszonyítva nagyobb sebességgel alakítja át kloriddá.

A CO-dal való érintkezés ideje, s így a redukáltság mértéke is közvetlen befolyást gyakorol a bruttó klórozási tömegvesztésekre. Indokolt tehát egy CO-os előredukció után fázisösszetétel vizsgálatot végezni, majd Cl_2 -ral klórozni. A klórgáz a hematitot 873 K-nál magasabb hőmérsékleten kezdi nagyobb mértékben kloriddá alakítani – (1. ábra, 1–3 görbék) – ugyanakkor a CO/Cl_2 gázelegy 873 K-on már jelentős súlycsökkenést okoz (1. ábra, 4. görbe).

A 873 K hőmérséklet alkalmasnak látszik tehát arra, hogy a CO és Cl_2 gáz hatását egymástól elkülönítve vizsgáljuk, s esetleg arra is, hogy következtetéseket vonjunk le más hőmérsékleten bekövetkező jelenségekre vonatkozóan is.



1. ábra. Hematit klórozása 1800 s reakció idő mellett

1. görbe $0,92 \cdot 10^{-4}$ mol/s Cl_2 gázzal
2. görbe $1,39 \cdot 10^{-4}$ mol/s Cl_2 gázzal
3. görbe $2,08 \cdot 10^{-4}$ mol/s Cl_2 gázzal
4. görbe $1,39 \cdot 10^{-4}$ mol/s CO és $0,92 \cdot 10^{-4}$ mol/s Cl_2 gáz keverékével.

Hematit redukálása CO gázzal, a redukált hematit minták klórozása Cl_2 gázzal

A 3.-6. ábrák adatai

Gázsebesség: CO: $1,39 \cdot 10^{-4}$ mol/s

Cl_2 : $0,92 \cdot 10^{-4}$ mol/s

klórfelesleg: 8,75, kezelési hőmérséklet: 873 K

Redukciós idő (s)	Tömegvesztés (%)	Ábraszám	Klórozás		Ábraszám
			időtart. (s)	(%)	
300	1,71	3 b	300	5,15	4 b
600	4,67	3 c	300	13,10	5 b
900	10,24	3 d	300	27,97	6 b

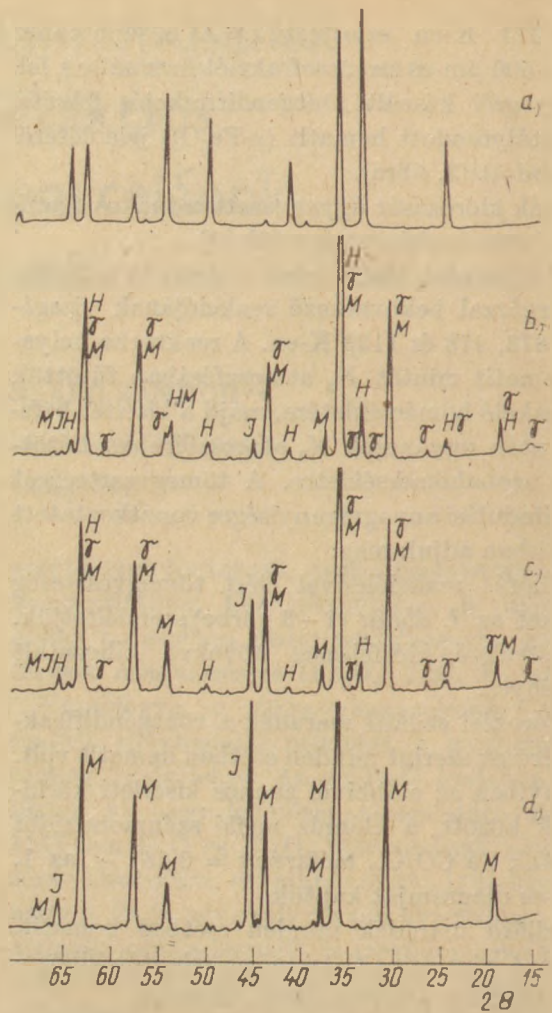
Hematit mintákat tartottunk CO atmoszférában 873 K-en az 1. táblázat adatai szerint. A röntgendiffrakciós felvételek — 3. ábra — növekvő mértékig előrehaladt redukción tükröznek a súlyvesztési adatokkal összhangban.

A 300 s-es kezelés a minta fázisösszetételét gyökeresen átalakítja. A hematit mennyisége erőteljesen lecsökken, sok a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) és a magnetit, kis mennyiségben megjelenik az $\alpha\text{-Fe}$. 600 s-os kezelés hatására a hematit mennyisége, a 300 s-ig kezelt mintához viszonyítva, tovább csökken, az $\alpha\text{-Fe}$ mennyisége növekszik, a maghemit/magnetit arány alig változik. A 900 s-es kezelés ismét erőteljes változásokat okoz, a hematit és maghemit mennyisége nyomnyivá csökken, a minta magnetit és $\alpha\text{-Fe}$.

A CO-dal 300, 600 és 900 s-ig redukált mintákat az 1. táblázatban közölt körülmények között 300 s-os klórozásnak — tisztán Cl_2 gáz — vetették alá.

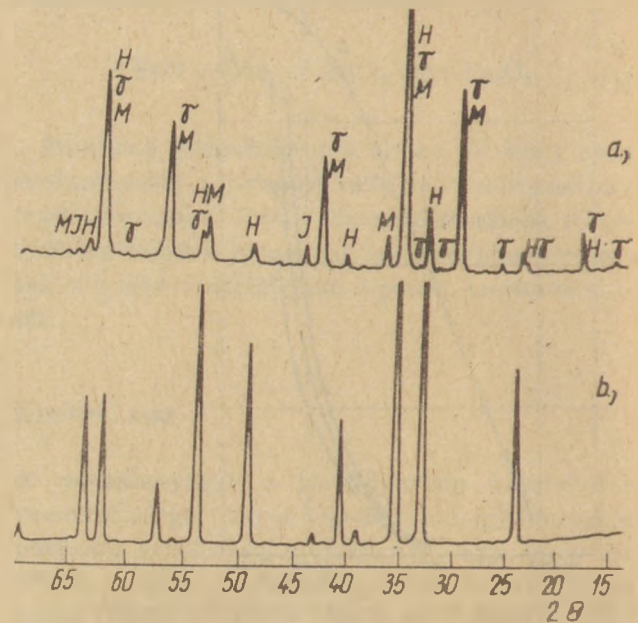
A klórgázzal történt klórozás szilárd maradékairól készült röntgendiffrakciós felvételeket párba állítva a 3. ábra b, c és d felvételeivel, a 4. és 5. ábrán közöljük. Valamennyi klórozási maradék teljes tömegében hematit, a klórozás a mintákból eltávolította a redukált formákat, vagyis az a feltételezésünk, hogy a klórgáz a redukált formákat a hematithez viszonyítva nagyobb sebességgel alakítja kloriddá, helytálló.

A teljes folyamatot azonban csak részben magyarázza, mert ha el is fogadjuk, a kiklórozódást a redukált formák eltűnésének okaként, ugyanezen okkal nem értelmezhetjük a nagymennyiségű hematit megjelenését olyan mintákban, amelyekben a klórozást megelőzően az erőteljes redukció folytán csak kis mennyiségben, vagy éppen nyomokban (6. a.) volt. A kis vagy nyomnyi mennyiségű hematitnak a redukált formák kiklórozódása révén bekövetkező ilyen mérvű feldúsulását a klórozási veszteségek is cáfol-



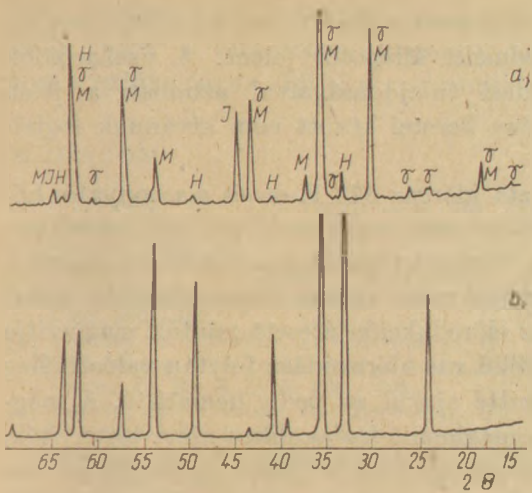
3. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek hematitról és különböző ideig, 873 K-en, CO atmoszférában tartott hematit mintákról.

a: kiindulási hematit, b: 300 s, c: 600 s, d: 900 s kezelési idő. A reflexiók jelölése: H: hematit, γ : maghemit, M: magnetit, J: $\alpha\text{-Fe}$

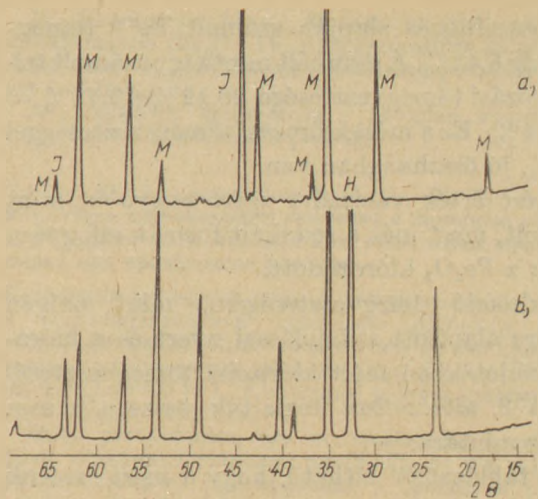


4. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek

a: 300 s-ig 873 K-en CO-ban redukált hematit. b: az előbbi 873 K-en 300 s-ig klórgázzal klórozva
Jelmagyarázat a 3. ábrán



5. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek
 a: 600 s-ig 873 K-en CO-ban redukált hematit. b: az előbbi 873 K-en 300 s-ig klórgázzal klórozva
 Jelmagyarázat a 3. ábrán

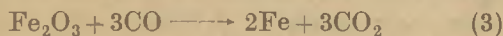
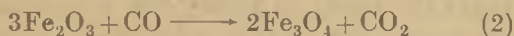


6. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek
 a: 900 s-ig 873 K-en CO-ban redukált hematit. b: az előbbi 873 K-en 300 s-ig klórgázzal klórozva
 Jelmagyarázat a 3. ábrán

ják, mert pl.: a 6. a. ábrán közölt felvétel anyaga miközben átesett a klórozáson, és a 6. b. ábra anyagává vált, mindössze 27,97% súlyvesztéssel szenvedett. Ez pedig a 6. a. ábra, anyagában 1% hematitot feltételezve, ami alighanem jelentős túlbecslés, dúsulási folyamattal semmiképpen sem vezethet 100% hematit tartalomhoz.

Ebben a mintában maghemit nincs annyi, hogy annak hematittá alakulásával magyarázhatnánk a jelenséget. Mivel a felfűtés és lehűtés nitrogén-, a klórozás pedig klóratmoszférában történt, s így a kísérletek végrehajtása közben sem férhetett a mintához oxigén, fel kell tételeznünk egyfajta „belső oxidációt”, amely a klórozás során magában a mintában, a benne lévő oxigén felhasználásával állított elő hematitot.

Továbbra is a 6. a. ábra röntgendiffraktogramjával jellemzett anyag, mint példa mellett maradván, ennek előállítására, vagyis 900 s-es CO atmoszférás redukció során, a kezdeti hematit 10,24% súlyvesztéssel szenvedett, miközben a hematit elhanyagolható koncentrációra csökkent, magnetit és α -Fe képződött, a redukció során felszabaduló oxigént pedig a CO kötötte meg és vitte el a rendszerből. A kiindulási és végállapotra írható:



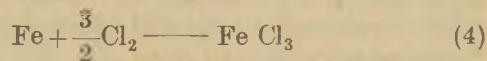
A hematit \rightarrow magnetit átalakulást 3,34%-os, a hematit \rightarrow α -Fe átalakulást 30,06%-os tömegvesztéssel kíséri, a szilárd fázisra vonatkoztatva. A tömegvesztés adatokból számolt redukció utáni fázisösszetétel – 79,88% magnetit és

20,12% α -Fe – összhangban van a röntgendiffrakciós minőségi fáziselemzéssel.

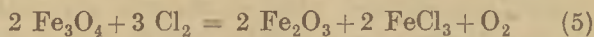
A minta a 873 K-en 900 s-ig tartó, klórgázzal végzett klórozás során 27,97% tömegvesztéssel mellett hematittá alakult.

Kövessük nyomon, hogy ebből, a 6. a. ábrán látható redukált mintából hogyan lehet hematit a klórgáz hatására. Tartsuk szem előtt azt, hogy az alacsonyabb oxidációfokú vas jobban klórozható, mint a Fe^{3+} .

A minta Fe tartalma: 20,12% a

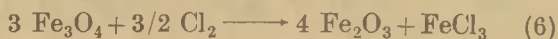


szerint klórozódik. A magnetitból ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) pedig a kétértékű vasoxid távozásával hematit marad vissza a következő egyenlet szerint:



Az így klórozódó FeO mennyisége a vizsgált mintánk esetében: 24,79%. A két részfolyamat összes számolt súlyvesztése tehát (20,12% + 24,79%). A kísérlet végrehajtása során mért klórozási súlyvesztés pedig: 27,97%, ami csupán 62%-a a (4) és az (5) egyenlet segítségével számolt értéknek.

Úgy gondoljuk, hogy az eltérés abból adódik, hogy a minta magnetit tartalmából az Fe^{2+} 1/3-a klórozódik ki, az oxigén bennmarad a kristályrácsban, és a maradék Fe^{2+} ionokat Fe^{3+} -á oxidálja. Ezt a folyamatot a (6) egyenlet szemlélteti:



Az összefüggés alapján számolt Fe^{2+} tömegvesztés 6,42%. A redukált minta így számolt teljes klórozási tömegvesztése $20,12\% + 6,42\% = 26,54\%$. Ez a mért klórozási tömegvesztéssel 27,97%, jó összhangban van.

A mért érték valószínű azért nagyobb, mint a számolt, mert már a redukált formák elfogyása után az $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ klórozódott.

A redukció tömegvesztésére, mint oxigénvesztésre alapított számolással nyert és a klórozási kísérletekben mért klórozási tömegvesztéseket a 2. táblázatban foglaltuk össze a három vizsgált mintára.

A 2. táblázatból látható, hogy a mért értékek nagyobbak a számoltnál, ami a redukción átesett minták fázisösszetétel, közelebből a maghemit tartalma fontosságára utal.

A 300 és a 600 s-ig redukált mintákban sok maghemit van. Klórozódásáról nem sokat tudunk, de feltételezhető, hogy a hematitnál jobban klórozódik, vagy gyorsan hematittá alakulva, kismértékben klórozódva, játszik bele a 2. táblázat különbség értékeinek alakulásába.

Az általunk alkalmazott körülmények között, 873 K-en a redukció valószínűleg a hematit–maghemit–magnetit– $\alpha\text{-Fe}$ átalakulási sor szerint történik. A maghemit képződését igen lényeges lépésnek kell tekintenünk, mert ekkor alakul ki az oxigén ionoknak az a spinel rács szerinti elrendeződése, amely még a magnetit szerkezetben, is fennáll, bár ott a Fe/O arány nagyobb értékű. A redukció a nagy CO feleslegben nagy sebességgel történik meg, 300 s után már megjelenik az $\alpha\text{-Fe}$. A CO-dal végzett redukció hőmérséklete olyan hatást fejthet ki, mint a redukció időtartama 873 K-en. Alacsonyabb hőmérsékleten végzett redukció eredményeképpen a minták fázisösszetételében a kevésbé redukált fázisok, magasabb hőmérsékleten végzett redukció eredményeképpen a redukáltabb fázisok dominálhatnak. Ezt alátámasztja az a tapasztalatunk, hogy hematit mintákat 1800 s-ig redukálva CO atmoszférában 873, 973 és 1123 K-en, növekvő mértékben meg-

jelenik a cementit (Fe_3C), ami az $\alpha\text{-Fe}$ -t meghaladó redukált állapotot jelent. A vaskarbidok klórozódási tulajdonságaival azonban a jelen közlemény keretei között nem kívánunk foglalkozni.

A tiszta klórgáz 873 K-en és alacsonyabb hőmérsékleten nem, vagy csak igen kis mértékben képes a hematit rácsból kiszakítani az oxigént, a kétértékű vasat viszont képes kloriddá alakítani. Az előredukción átesett minták magnetitje a kétértékű vas klórozódása folytán valószínűleg maghemitté alakul, az pedig hematittá. A magnetit \rightarrow maghemit átalakulásra nincs bizonyíték, maghemitet egyetlen klórozási maradékban sem találtunk, viszont a magnetit belső oxidációja maghemit közbenső termék – amelyben az oxigén rács szintén spinel típusú – feltételezésével könnyebben magyarázható.

873 K felett a klórgáz növekvő mértékben képes a hematitot is klórozni (1. ábra, 1–3 görbék).

Ekkor a hematit-klórgáz rendszerben a magasabb hőmérséklet hatására olyan változások játszódnak le, amelyek képesek az oxigént a kristályrácsról leszakítani és elszállítani, s ily módon a vas iont is hozzáférhetővé tenni a klórozás hatásainak.

A redukció nélküli, hematit minták, de az előredukción átesett minták klórgázzal végzett klórozási kísérletei is, rámutatnak az oxigéntartalmú fázisok oxigéntartalma és a klórozási kihozatal közötti kapcsolatra.

Következtetések

Megállapíthatjuk, hogy a redukciót és a klórozást egymástól elválasztva végrehajtott kísérletek alapján a CO/ Cl_2 gázeleggyel végzett hematit klórozási kísérletekben tapasztalt jelentős kihozatal növekedés oka abban rejlik, hogy a CO:

1 oxigént visz el a rendszerből, a Fe^{3+} -ionokat Fe^{2+} -vé alakítja, a redukált vasat pedig a klór nagy sebességgel alakítja át kloriddá. Mivel a CO/ Cl_2 gázeleggyel végzett klórozási kísérletek maradékaiban a hőmérséklettől függetlenül nincs redukált fázis, a klórozódás sebességének nagyobbak kell lennie a redukció sebességénél, ezért nem valószínű a fémes vasig vagy tovább haladó redukció.

2 folyamatos jelenlétével lecsökkenti a magnetit belső oxidációjának a szerepét, akár úgy, hogy a magnetitban lévő Fe^{2+} -ion klórozódásának pillanatában oxigént szakít ki a rácsból, akár úgy, hogy a magnetit belső oxidációjával képző-

2. táblázat

A mért és számolt klórozási tömegvesztések összehasonlítása

Redukció idő (s)	Redukciós tömegvesztés (%)	Klórozási tömegvesztés %		Eltérés (%)
		számolt	mért	
300	1,71	4,05	5,15	1,10
600	4,67	11,39	13,10	1,71
900	10,24	26,55	27,97	1,42

dött hematitot újból redukálja. Ismét arra hivatkozva, hogy a klórozódás sebessége nagyobb, mint a redukcióé, az utóbbi a valószínű.

IRODALOM

- [1] *Hegemann, H.*: Die Herstellung des Porzellans. Berlin, Ed. Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, 1938.
- [2] *Haase, Th.*: Erzeugung von weißerem Porzellan durch Chlorbehandlung im Ofen. Silikatechnik. 1952. 399–402.
- [3] *Vancea, M. - Chelbea, D. - Berindean, G.*: Consideratii asupra albirii chimice a portelanului. Industria Usoara 13, Nr. 8, 1966. 488–492.
- [4] *Vancea, M. - Chelbea, D. - Berindean, G.*: Tratarea la temperaturi inalte cuclorura de amoniu a unor mase ceramice experimentale pentru portelan albit. Industria Usoara, 15, Nr. 2. 1968. 97–101.
- [5] *Galmiche, P.*: Recherches sur la chloruration des oxydes metalliques. Ann. de Chim. 12, 1948. 243–270.
- [6] *Gurov, A. H. - Orlov, A. K. - Piszkunov, I. N.*: Izucsenije rasznoveszija reakcii vzaimodejsztvija okiszi zseleza szhlorom. Izvesztija Vűszsiah Učsebnih Zavedenij. Nr. 6. 1971. 22–27.
- [7] *Orlov, A. K. - Piszkunov I. N.*: O kinetike hlorirovanija Co_3O_4 , Fe_2O_3 i Fe_3O_4 gazoobraznim hlorom. Izvesztija Vűszsiah Učsebnih Zavedenij. Nr. 5. 1966. 35–42.
- [8] *Polinszky, K. - Ujhidy A. - Szűpvölgyi J.*: Studies on Chlorination of Aluminous Materials I. Hung. Journ. of Ind. Chem. Vol. 5. 1977. 97–108.
- [9] *Nemecz, E. - Ujhidy A. - Borlai O. D. B. Pat.* 244146 (1975)
- [10] *Landsberg, A.*: Chlorination Kinetics of Aluminium Bearing Minerals. Metallurgical Transactions B. 6B. 1975. 207–214.
- [11] *Landsberg, A.*: Some Factors Affecting the Chlorination of Kaolinic Clay. Metallurgical Transactions B. 8B. 1977. 435–441.
- [12] *Neushűtz, D. - Mann, E. - Knacke, O.*: Zur Kinetik der chlorierenden Verflűchtigung von Metalloxiden. Teil II. Fe_2O_3 und FeO . Erzmetall 30. 1977. 464–471.

Szabóné Sipos Lujza - Vassányi István - Szabó Sándor: Hematit klórozódási mechanizmusának tanulmányozása rűntgendiffrakciós fázisanalízis segítségével a porcelánok nemesítésének vizsgálata során

A szerzők kísérleteket végeztek hematit redukáló atmoszférában ($CO + Cl_2$) történő klórozódásának vizsgálatára, különös tekintettel az $Fe_2O_3 + CO$, $Fe_2O_3 + Cl_2$ és $Fe_2CO_3 + CO + Cl_2$ párhuzamos reakciók egymáshoz viszonyított sebességének és a reakciók részlépéseinek tisztázására rűntgendiffrakciós fázisanalízis segítségével.

Megállapították, hogy a hematithez viszonyítva a redukált fázisok (Fe_3O_4 , Fe , stb.) gyorsabban klórozódnak. A folyamat lejátszódásával egyidejűleg oxidációs jelenséget észleltek.

A vizsgálatok eredményei a porcelán nyersanyagok nemesítése során használhatók fel.

Сабоне, Ш. Л. - Вашиани, И. - Сабо, Ш.: Исследование механизма хлорирования гематита с помощью рентгенодиффракционного анализа при испытании обогащения сырья при производстве фарфора

Авторами проведены испытания хлорирования гематита в восстановительной атмосфере ($CO + Cl_2$), причем особое внимание было уделено изучению протекания таких параллельных реакций, как $Fe_2O_3 + CO - Fe_2O_3 + Cl_2$ и $Fe_2O_3 + CO + Cl_2$, с помощью рентгенодиффракционного фазового анализа.

Было установлено, что по сравнению с гематитом фазы редукировосстановления (Fe_3O_4 , Fe и т. д.) хлорируются быстрее. Одновременно с процессом хлорирования наблюдается также явление окисления.

Результаты исследований могут быть использованы при обогащении сырья в производстве фарфора.

Frau Szabó Sipos, Lujza - Vassányi, István - Szabó, Sándor: Verfolgung des Chlorierungsmechanismus von Hämatit durch Rűntgendiffraktions-Phasenanalyse, im Zuge der Untersuchung der Porzellanveredelung

Es wurden Versuche zur Untersuchung der Chlorierung von Hämatit in reduzierender Atmosphäre ($CO + Cl_2$) durchgeführt, u. zw. mit besonderer Hinsicht auf den Vergleich der Geschwindigkeit der sich parallel abspielenden $Fe_2O_3 + CO$, $Fe_2O_3 + Cl_2$ und $Fe_2O_3 + CO + Cl_2$ Reaktionen und zur Klärung der Reaktionsstufen durch Rűntgendiffraktions-Phasenanalyse.

Es wurde festgestellt, daß die reduzierten Phasen (Fe_3O_4 , Fe , usw) dem Hämatit gegenüber rascher chloriert werden. Gleichzeitig mit dem Ablauf des Prozesses wurden auch Oxydationserscheinungen beobachtet.

Die Untersuchungsergebnisse können bei der Veredelung von Porzellanrohstoffen nutzbar gemacht werden.

Sipos, Lujza (Mrs. Szabó) - Vassányi, István - Szabó, Sándor: X-ray Diffraction Examination of the Chlorination Mechanism of Hematite; a Possible Method for the Melioration of Porcelain

The chlorination of hematite was studied in a reducing atmosphere (carbon monoxide + chlorine) with special emphasis to the parallel reactions $Fe_2O_3 + CO$, $Fe_2O_3 + Cl_2$, $Fe_2O_3 + CO + Cl_2$, their relative velocity and unit steps. The main tool was phase analysis by X-ray diffraction. The reduced iron-containing phases (Fe_3O_4 , FeO , Fe) have a higher chlorination velocity as contrasted to hematite; at the same time internal oxidation takes place as well. Results of the study can be utilised for the purification of porcelain raw materials.

Füzérradványi illitek hatása a porcelán edénymasszák technológiai tulajdonságaira

LENKEI MÁRIA – MOLNÁR BARNABÁSNÉ

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

Bevezetés

A füzérradványi Koromhegy riolittufából keletkezett agyagos kőzetét különleges tulajdonságai miatt a hazai és külföldi kutatók sora vizsgálta, egyrészt az alkotó agyagásvány szerkezetének meghatározása, másrészt a különböző összetételű és szennyezettsgű kőzetekkel készült porcelánok tulajdonságainak alakulása szempontjából [1, 2, 4, 5, 6, 7].

A legfontosabb megállapítások szerint a kőzet 10 Å bázisreflexiójú, de eltérő termikus viselkedésű módosulatokból épül fel [4, 6, 7, 9]. A derivatogramok szerint a rácsközi víz valamennyi módosulatnál 220 °C-ig két lépcsőben távozik ennek következtében jellegzetes kettős endoterm zsák alakul ki. A rácsszerkezet felhomlási hőfoka szerint viszont két szélső típus különböztethető meg: az egyiknél endoterm súlyvesztéssel járó reakció 550–580 °C-on, a másikinál 680–780 °C közötti hőmérsékleten megy végbe. A dilatáció szintén jellegzetes eltérést mutat: az 550–580 °C-os dehidratációval jellemzett anyag 500 °C-on hirtelen tágul és zsugorodása csak 900 °C körüli hőmérsékleten kezdődik. A másik típus tágulása 850 °C-ig folyamatos, a maximumot elérve azonnal zsugorodni kezd, ezért az előbbi „széleshátú” dilatogrammal szemben „csúcsosabb” tágulási görbe rajzolódik ki [4, 6].

A két típus elnevezése nem egységes: valódi illitnek, vagy illitnek, hidromuszkovitnak, közberétegzett illit/ montmorillonitnak, sárospatitnak, sárospatakitnak nevezik [3, 4, 6, 7, 9]. A szerkezet vizsgálat a mai napig sem tekinthető lezártnak. A téma bonyolultságát tükrözi, hogy az AIPEA nevezéktani bizottságának legújabb ajánlásai is nyitva hagyják az illit (vagy hidrocillám) ásványok rendszerbe sorolását [12]. Az ipari gyakorlatban az egyes típusok keverékét tartalmazó kőzetet illitnek nevezik.

Porcelángyártási technológia szempontjából legfontosabb tulajdonságok: a képlékenység és

a rendkívül nagy hajlítószilárdság, az optimális égetési hőmérséklet csökkenése és az égetési intervallum szűkülése a duzzadás fellépése miatt [5, 6].

A fenti tulajdonságok ismeretében 1973-ban kettős céllal vizsgáltuk a füzérradványi nyersanyagot. A korábbi eredmények zömmel a 70-es évek elején kimerült Borai altároló anyagára vonatkoztak. Az 1972-ben nyitott András akna anyagát összehasonlítottuk a korábbi bánya anyagával, vizsgáltuk a minőség ingadozás hatását a kerámiai tulajdonságokra. A másik cél a Finomkerámiai Művek akkor tervezett egységes edény masszájához a nyers és égetési tulajdonságok együttes figyelembevételével optimálisan bevihető illit mennyiségének és minőségének meghatározása volt. A közlemény az 1973-ban elvégzett kutatási munkák alapján készült [10, 11].

A minták jellemzése

Az András akna feltárt terepszakaszát átfogó, bányászati átlag minőséget képviselő, kézzel válogatható 3 mintáját, dr. Mátyás Ernő főgeológussal gyűjtöttük, és jellemeztük:

1. hófehér, puha, plasztikus, kovás impregnációval zavart tetszetes külsejű illites nemesagyag (I–1)
2. világosszürke, sárgás árnyalatú puha plasztikus homokmentes, limonitos, illites nemesagyag (I–3)
3. kékesszürke, pirites illites nemesagyag (I–P). Ezt az agyagot égetési próba alapján nem tartottuk alkalmasnak az edényporcelángyártásra ezért nem vizsgáltuk részletesen.

Ezenkívül a különböző gyárakba szállított bányatermékek közül sárgás színű repedéseiben fehér kissé morzsalékony, homokos, kvarcitrögöt tartalmazó anyagokat vizsgáltunk I–4 és I–6 jelzéssel.

A minták előkészítése, vizsgálati eredmények

Az 1–2 mm-re aprított anyagot 48 órás feláztatás után 90 mikronos szitán szitáltuk, az iszapot infra lámpával szárítottuk. Az I–2 minta szitamarádékja az átment anyaggal közel azonos összetételű, a fel nem ázott rögökből származott. A bányanyers állapotban rendkívül jól diszpergálható illit ugyanis száradás után nehezen ázik fel. A többi minta szitamarádékja kvarcitos, homokos.

A minták kémiai és ásványi összetételét, szemcseeloszlását, valamint vízgőz adszorpció értékét az I. táblázat tartalmazza. Az illit tartalmat Kieffer szerint a derivatogramokon 350 és 800 °C közötti súlyvesztés alapján számoltuk, a tiszta illit súlyvesztését 4,5%-nak tekintve. Ezek az értékek jó egyezésben vannak a röntgenelkötéssel kimutatható 10 Å-ös ásvány + amorf tartalom összegével.

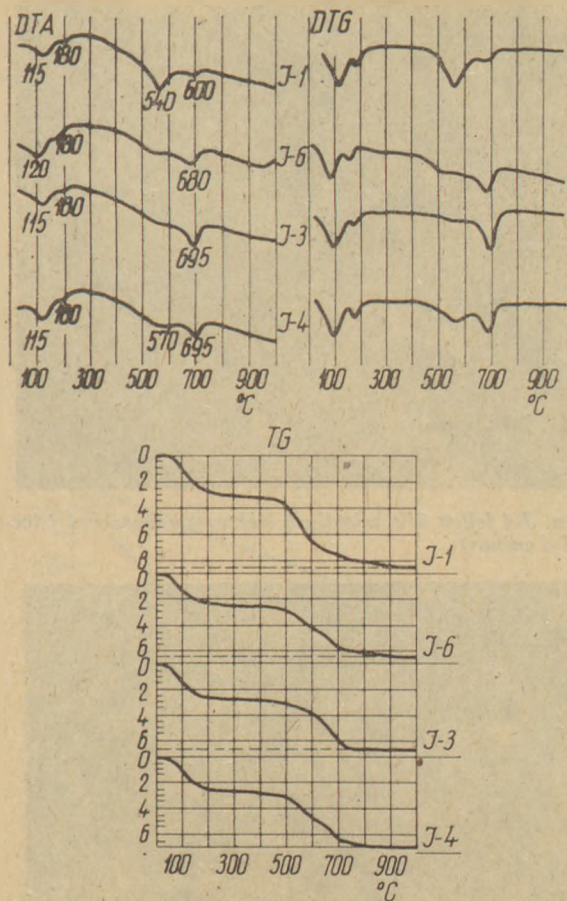
A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint az I–1 minta illitet (10 Å), a többi az illiten kívül kvarcot és földpátot is tartalmaz.

A derivatogramok szerint a borai altáróból ismert két jellegzetesen különböző típus és ennek

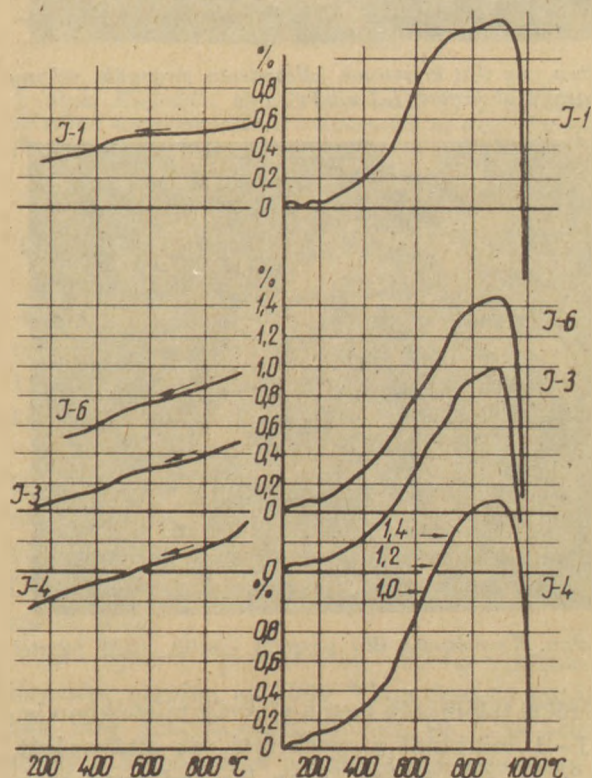
1. táblázat

Kémiai összetétel és szemszerkezet %-ban

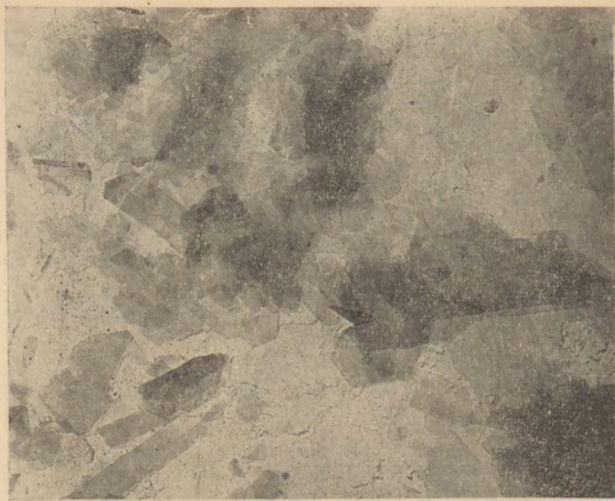
	I-1	I-3	I-4	I-6
Izzv.	5,92	5,00	5,45	4,57
SiO ₂	51,65	59,79	54,04	62,36
Al ₂ O ₃	32,07	25,82	30,29	23,15
Fe ₂ O ₃	0,23	0,53	0,73	0,45
TiO ₂	ny	0,07	0,08	0,07
CaO	0,28	0,43	0,44	0,55
MgO	1,40	1,39	1,30	1,76
K ₂ O	7,78	6,48	7,15	6,57
Na ₂ O	0,03	0,10	0,10	0,10
SO ₃	0,00	0,05	0,07	0,06
Illit % (Kieffer)	98	82	90	77
Szemszerkezet mikrométer alatt				
2	61	44	45	46
5	73	50	58	54
10	82	72	69	70
20	92	87	80	85
40	100	99	90	98
Metilénkék felület m ² /g	69	59	65	56
Vízgőzadszorpció %	4,2	4,3	4,7	3,5



1. ábra. Füzérradvány András akna anyagainak derivatogramjai



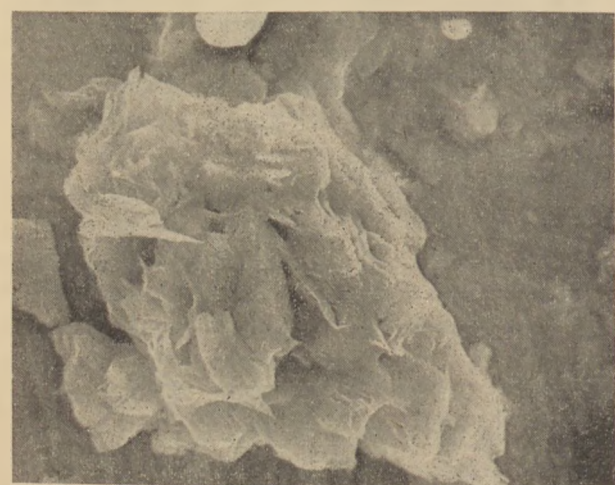
2. ábra. Füzérradvány András akna anyagainak dilatogramjai



3. ábra. Jól fejlett illit kristályok elektronmikroszkópi felvétele (I-1 minta)

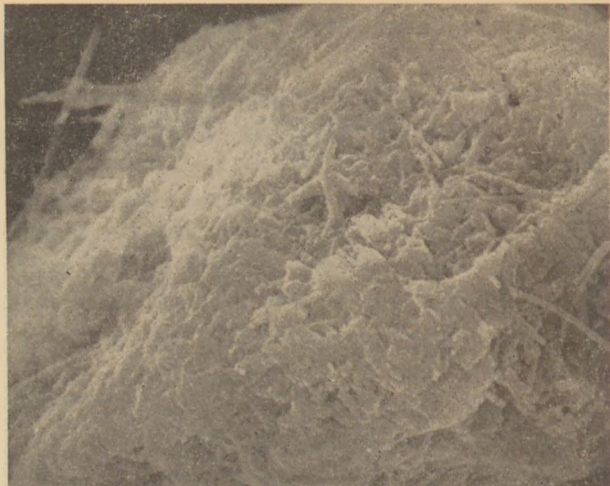


4. ábra. Az illit kristályok jellegzetesen megnyúlt, vékony pálcaszerű alakzatai (I-1 minta)



5a. ábra. Természetes illit töreteről készült SEM felvétel

keverékei található meg a vizsgált mintákban is. Az I-1 mintánál a szerkezeti víz-eltávozását 540 °C-on éles és 680 °C-on kis endoterm zsák jelzi. Az I-3-as mintánál az 540 °C-os reakció



5b. ábra. Melegen diszpergált illitaggregátumokból kibukkanó hosszúkás kristályok

alig figyelhető meg, a szerkezeti víz nagyrésze 695 °C-on távozik. Az I-4 és I-6 jelű minta gyakorlatilag átmenet az első kettő között (1. ábra).

Az egyes mintákra jellemző dilatogramok (2. ábra) szerint az 540 °C-os endoterm – reakcióval jellemzett I-1 minta dilatogramja „széleshátú”, a 695 °C-os endoterm reakcióit mutató minta dilatációs görbéje csúcsos hátú.

A transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek szerint az I-1 minta zömmel jól fejlett Kristályokból áll (3. ábra).

A kristályok hosszúság: átmérő aránya az általában ismert illitfelvételektől eltérő, zömök hexagonális kristályformák láthatók. A többi mintában felismerhetők a jellegzetesen megnyúlt, vékony pálcaszerű alakzatok (4. ábra).

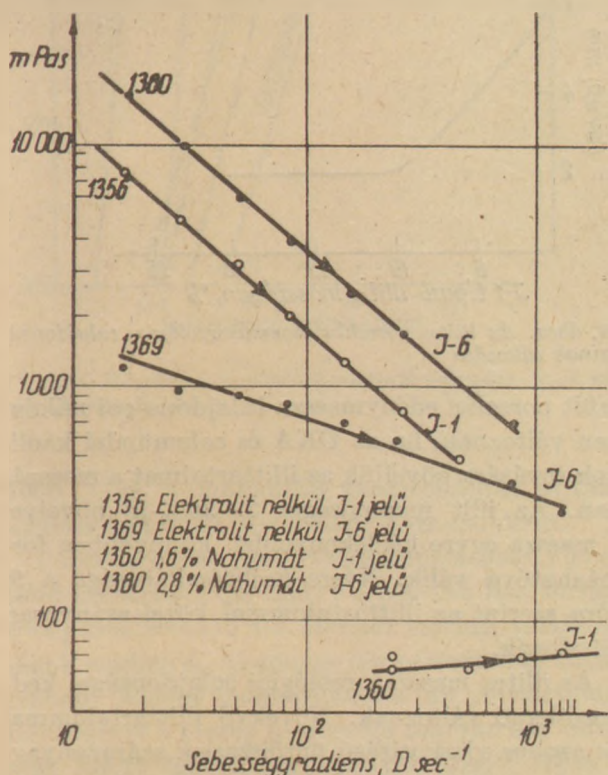
A töretekről készült későbbi Scanning elektronmikroszkópos felvételek szerint valamennyi mintában a káposztafejhez hasonló aggregátumok vannak (5/a ábra). Az aggregátumokat melegen elektrolitokkal diszpergálva jelennek meg a hosszúkás kristályok (5/b ábra).

A minták reológiai tulajdonságai

A különböző elektrolitokkal készített kb. 100 mPas viszkozitású iszapok (Rheotest RV viszkoziméterrel) szárazanyag tartalmát és a 30 perc szívásidő alatt képződött cserépvastagságot tartalmazó 2. táblázat szerint legkedvezőbb tulajdonságokkal az I-1 minta rendelkezik. Legkisebb szárazanyagtartalommal az I-6 minta készíthető. A két anyag folyási tulajdonságait az azonosan 40% szilárdanyagtartalmú, Na-humáttal folyósított iszapokkal szemléltetve (6. ábra)

Illit minták reológiai tulajdonságai

A minta jele	Elektrolit							
	Na-tannát		Na-tropoli- foszfát		Formsil AP		Na-huminát	
	szára- za. %	cserép mm	szára- za. %	cserép mm	szára- za. %	cserép mm	szára- za. %	cserép mm
I-1 (iszapolt)	42	4,2	42	4,0	42	3,5	41	3,0
I-3	36	3,5	38	3,0	40	2,5	40	3,0
I-4	38	2,0	—	—	38	3,0	39	2,0
I-6	36	3,5	34	3,0	35	2,0	36	3,0

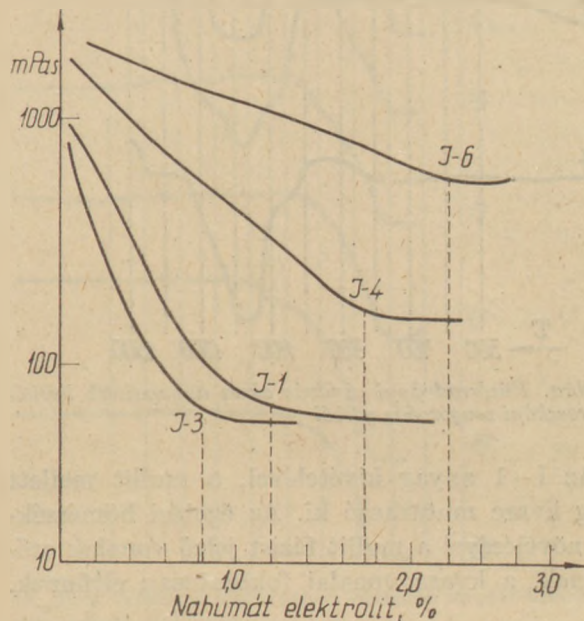


6. ábra. 40% szilárdanyagot tartalmazó illítsuszpenziók viszkozitása a sebességgradiens függvényében

látható, hogy elektrolitmentes közegben a két anyag folyási tulajdonságai között nincs lényeges különbség. Elektrolit adagolás hatására a folyásgörbék jellege lényegesen eltérően alakul.

Az I-6 anyag elektrolit igénye nagyobb, 2,8% Na-humátot tartalmazó szuszpenziójának viszkozitása a nyíró sebesség növelésével csökken, szerkezeti viszkózus folyás alakul ki.

Az I-1 anyag 1,6% Na-humáttal készített szuszpenziója egy nagyságrenddel kisebb viszkozitás tartományban, a nyírósebesség növelésével, növekvő viszkozitással, dilatáns folyási tulajdonsággal jellemezhető. Az egyes minták eltérő elektrolitigényét és viszkozitását a 7. ábrán hasonlíthatjuk össze.



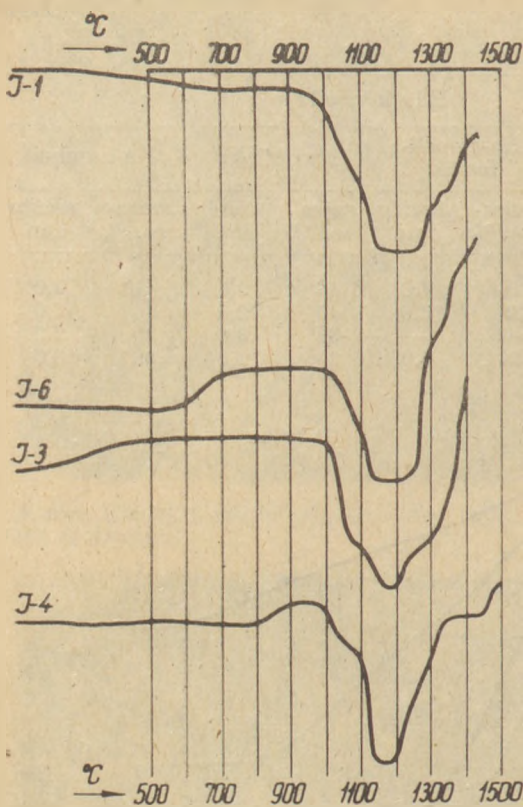
7. ábra. Különböző típusú illitminták 40% szárazanyag-tartalmú szuszpenziójának viszkozitása az elektrolittartalom függvényében

A minták kerámiai tulajdonságai

A mintákból vákuumprésen formázott próbatetek hajlítószilárdsága 105 °C-os szárítás után, 12–16 MPa, a száradási zsugorodás 10–12% között változik.

A hevítómikroszkópi vizsgálat szerint a minták 920–1000 °C hőmérsékleten kezdenek zsugorodni. A max. zsugorodási hőmérséklete 1140–1160 °C. Legnagyobb égetési intervallummal az I-1 minta, legkisebbel az I-4 minta rendelkezik (8. ábra).

Az égetett próbatetek röntgendiffrakciós elemzése alapján az 1000 °C-on égetett mintákban még kimutatható az illit 10 Å-ös vonala amely a hőmérséklet növelésével fokozatosan eltűnik. Az 1050–1100 °C-on égetett mintákban megjelenik a mullit.

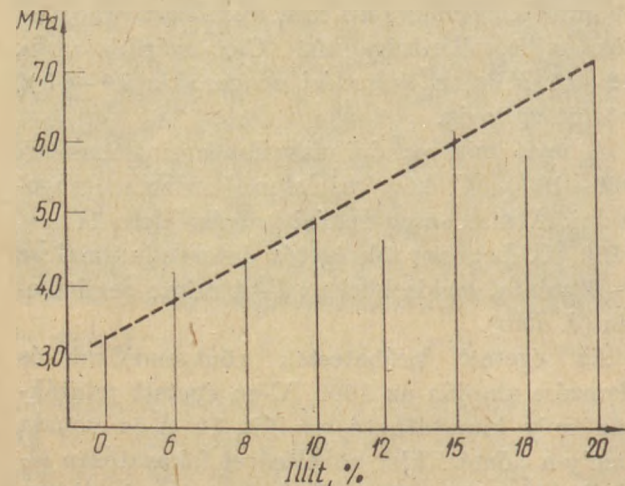


8. ábra. Fűzérradványi András akna anyagainak hevítő-mikroszkópi zsugorodás görbéi

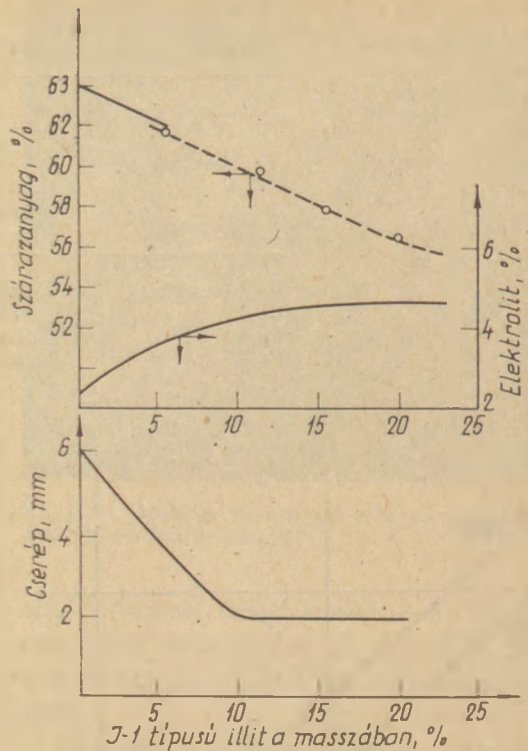
Az I-1 anyag kivételével, a mullit mellett még kvarc mutatható ki. Az égetési hőmérséklet növelésével a mullit fázist jelző vonalak erősödnek, a kvarc vonalai fokozatosan eltűnnek.

Az illittartalom növelésének hatása a porcelán műszaki tulajdonságaira

A vizsgálatok alapján legkedvezőbb tulajdonságú I-1 mintát kiválasztva vizsgáltuk, hogy a zettlitz-, BZ-, OKA- és salzmündei kaolinokból ké-



9. ábra. Porcelán massa száraz hajlítószilárdságának növekedése az illittartalom függvényében



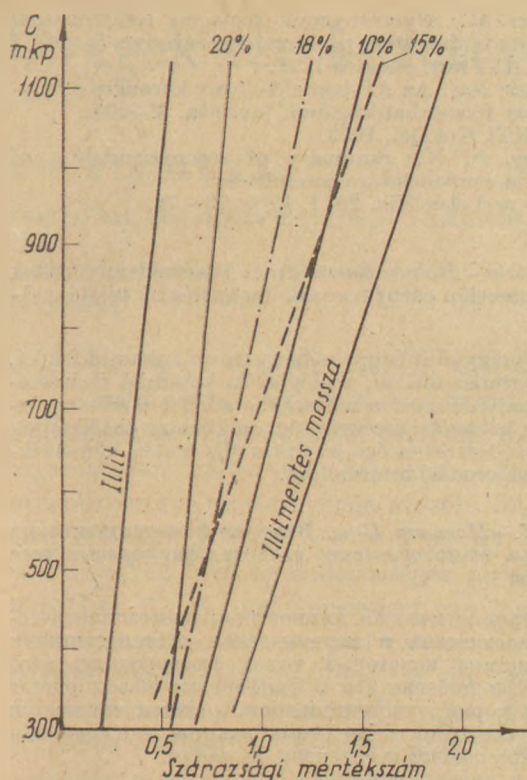
10. ábra. Az illites porcelán masszák reológiai tulajdonságainak változása

szült porcelán edénmassza tulajdonságai miképpen változnak, ha az OKA és salzmündei kaolinok rovására növeljük az illittartalmat a masszában. Az illit mennyiségét 3–20%-ig növelve, a massa egyre képlékenyebbé, könnyebben formázhatóvá válik. Nyers hajlítószilárdsága a 9. ábra szerint az illittartalommal közel arányosan növekszik.

Az illites masszák reológiai tulajdonságai kedvezőtlenül változnak. Növekvő illittartalommal az azonos viszkozitású öntőiszapok szárazanyag-tartalma csökken, a folyósításhoz szükséges elektrolit mennyisége nő, az azonos szívasíddővel képződött cserép vastagsága csökken (10. ábra).

A növekvő illittartalommal nő a porcelán massa száradási érzékenysége. Az Alviset szerint különböző relatív nedvességtartalmú terekben kialakuló egyensúlyi nedvesség (w) alapján, az illittartalom növelésével nő a „ w ” értéke. A vízszintes tengelyre felvitt $1/w$ értékek ennek megfelelően egyre csökkennek. A görbék iránytangensének növekedése azt mutatja, hogy a szárító levegő relatív nedvességtartalmának változása kevésbé hat az egyensúlyi nedvességtartalomra (11. ábra).

Az illites porcelánmasszák hevítő-mikroszkópi görbéi jellegzetesen változnak az illittartalom függvényében (12. ábra). A zsugorodás kezdetének hőmérséklete az illitmentes masszánál 1100 °C, az illittartalom 20%-ra való növelésével

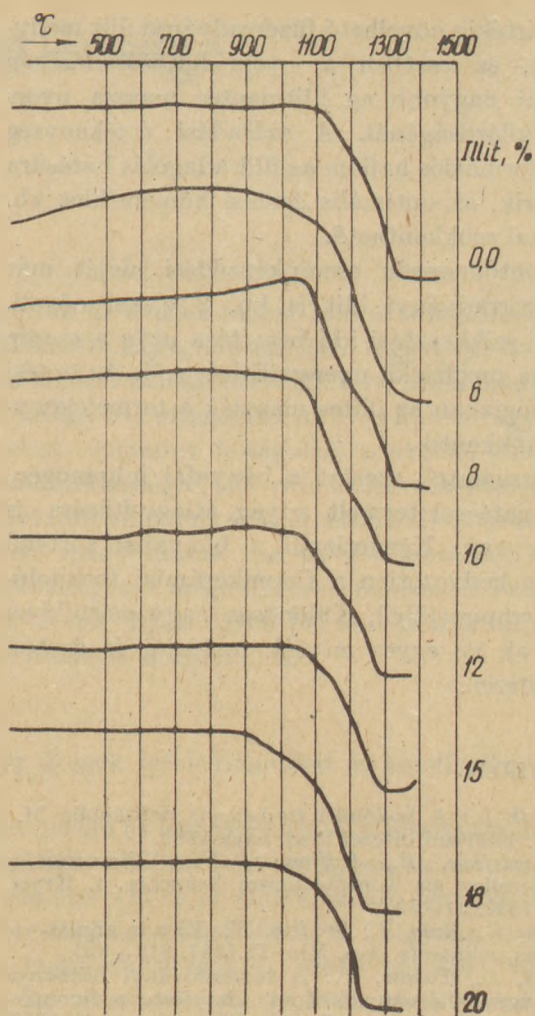


11. ábra. Növekvő illittartalmú masszák száradási érzékenysége Alviset szerint

1000 °C-ra, a maximális zsugorodáshoz tartozó hőmérséklet 1340 °C-ról 1220 °C-ra csökkent.

Porcelán edény égető alagútkemencében különböző hőmérsékleten égetve a plasztikusan formázott próbatesteken a 3. táblázat szerinti tulajdonságok mérhetők. Az azonos földpáttartalmú masszában, azonos hőmérsékleten az illittartalom növelésével a cserép tömörsége fokozatosan csökken. Adott égetési körülmények között (1335–1370 °C) az I–1 típusú illittel készített porcelánok tömörsége a 40 °C-os intervallumon belül 12–13%-kal változik, szemben az illitmentes masszában kialakult 4% tömörség különbséggel.

Az optimális tömörségű szerkezet, alacsonyabb hőmérsékletű égetéssel, vagy a földpátkomponens mennyiségének csökkentésével érhető el.



12. ábra. Növekvő illittartalmú masszák zsugoradási intervallumának alakulása

Összefoglalva megállapítottuk, hogy az 1972-ben megnyitott füzérradványi András akna anyagában, a korábban termelő Borai altáró jellegzetes típusai megtalálhatók.

Az edényporcelán massa nyers hajlítoszilárdságának növelésére a hófehér, puha, plasztikus megjelenésű 30% Al₂O₃, 54% SiO₂ és 0,4% Fe₂O₃ tartalmú típus felhasználása kedvező.

6% illittartalom a massa nyerszilárdságát 20–25%-kal növeli. Korongos masszában 12%

3. táblázat

Növekvő illittartalmú masszák égetés utáni tulajdonságai

	illit tartalom %							
	0	6	8	10	12	15	18	20
1335 °C								
Testsűrűség g/cm ³	2,44	2,42	2,41	2,41	2,41	2,38	2,37	2,34
Hajl. sz. MPa	90,0	92,7	91,6	89,6	86,7	80,0	84,5	86,4
1370 °C								
Testsűrűség g/cm ³	2,43	2,38	2,38	2,37	2,38	2,34	2,33	2,33
Hajl. sz. MPa	83,5	91,5	88,3	87,5	84,5	80,0	82,5	83,9

körül értékig növelhető füzérradványi illit mennyisége, ez esetben a nyers hajlítószilárdság 50%-kal nagyobb az illitmentes massa nyers hajlítószilárdságánál. A száradási érzékenység és a deformációs hajlam az illit adagolás hatására növekszik, az optimális égetési hőmérséklet kb. 50 °C-kal csökkenthető.

Az öntőmasszák cserépképződési idejét már 6% füzérradványi illit is kb. 20%-kal növeli. A kellő szikkasztási idő betartása után a cserép falállaga megfelelő, nyersszilárdsága jó. Az öntési technológiában az illites masszák a termelékenységet csökkentik.

A vizsgálatok szerint a bányafal inhomogén, a válogatással termelt anyag átlagosítására is szükség van. Közvetlenül a bányából történő szállítás kedvezőtlen a finomkerámiai technológiák szempontjából. Különösen nagy mértékben változnak az egyes minták reológiai és égetési paraméterei.

IRODALOM

- [1] *Petrik L.*: A hollóházi (radványi) riolitkaolin M. Kir. Földtani Intézet kiadványa 1889.
- [2] *Maegdefrau, E., Hoffmann, U.*: Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen Zeitscher. f. Kryst. 98. 1937. 31 – 59.
- [3] *Grim, R.; Bray, R.; Bradley, W.*: Mica in argillaceous sediments. Am. Min. 22.1937. 813 – 829.
- [4] *Kiss, L., Takáts, T.*: A füzérradványi illitbánya anyagának ásványkőzettani vizsgálata a finomkerámiaipar szempontjából ÉaKKI Kut. jel. 1960. ÉaKKI 10. Tud. Közl. 1963.
- [5] *Mattyasovszky Zs. L.*: A lágyporcelángyártás ÉPA. 1. 1949. 23 – 25.
- [6] *Kacsalova L.*: Az illit (hidromuszkovit) porcelán gyártástechnológiájának javítására irányuló elméleti kutatások. ÉaKKI Kut. jel. 1962. ÉaKKI 14. sz. Tud. közl.
- [7] *Nemez E.; Varjú Gy.*: Sárospatakit (hidrotermális illit) montmorillonit kémiai és szerkezeti sajátosságai. Földtani Közlemény 100. 1970. 11 – 22.
- [8] *Weaver, C; Pollard, L.*: The chemistry of clay minerals Elsevier Amsterdam 1973.
- [9] *Nemez, E.*: Agyagásványok. Akadémiai Kiadó 1973. Bp.

- [10] *Lenkei M.*: Nyersanyagok reológiai tulajdonságai különös tekintettel a porlasztásos szárításra 5 – 21/71 SZIKKTI kut. jelentés 1972.
- [11] *Molnár Bné.*: Az AP-ben előállított korongos edénymassza formázhatóságának javítása. V-3405. SZKKTU Kut. jel. 1973.
- [12] *Bailey, S. W.*: Summary of recommendation of AIPEA nomenclature committee. Clays and clay Min. 28. 1. 1980. 73 – 78.

Lenkei Mária – Molnár Barnabásné: Füzérradványi illitek hatása a porcelán edénymasszák technológiai tulajdonságaira

A füzérradványi illit bánya néhány típusának morfológiai, kémiai, termoanalitikai, reológiai és kerámiai technológiai jellemzése. Porcelán masszákba adagolva nő a nyersszilárdság, száradási érzékenység, csökken az öntőbizapok cserépképződési sebessége, az optimális égetési hőmérséklet és a zsugorodási intervallum.

Lenkei, M. — Molnár, B-ne.: Влияние фюзеррадованьских иллитов на технологические свойства фарфоровых масс для посуды

Дается морфологическая, химическая, термоаналитическая, реологическая и керамическая технологическая характеристика некоторых типов фюзеррадованьского иллита. При добавке его в фарфоровые массы растет прочность сырца, чувствительность к сушке, снижается обменная способность литьевых шламов, оптимальная температура обжига и интервал спекания.

Lenkei, Mária – Molnár, Barnabásné: Auswirkungen der Illite aus Füzérradvány (Ungarn) auf die technologischen Eigenschaften der Porzellangeschirrmassen

Es wird eine morphologische, chemische, thermoanalytische, rheologische und keramische technologische Charakterisierung einiger Typen der Produkte der Illitgrube in Füzérradvány gegeben. Durch deren Zugabe in Porzellanmassen, erhöht sich deren Rohfestigkeit und Trocknungsempfindlichkeit, während die Scherbenbildungsgeschwindigkeit, die optimale Brenntemperatur und das Sinterungsintervall verringert wird.

Lenkei, Mária – Molnár, Barnabásné: Effect of Illite Sorts from Füzérradvány on Technological Properties of China-ware Bodies

Some important illite types of the Füzérradvány mine are characterised by morphological, chemical, thermo-analytical, rheological and ceramic tests. The addition of Füzérradvány illite to ceramic bodies increases green strength, sensitivity against drying, decreases the leather formation velocity of casting slips, optimum firing temperature and the firing interval.

A világ szilikátiparából

NDK szilikátelemgvár épül NSZK közreműködéssel

A 30 millió DM költséggel Bad Lausick-ban épülő üzem az elképzelések szerint 1982-ben kezdi meg a termelést. Az üzem számára előírt környezetvédelmi előírások kö-

zött szerepel max. 0,1 g/Nm³ por-kibocsátás a munkahelyeken és max. 45 db (A) zajszint az üzemtől 150 m távolságra. Az üzem kapacitása 15 t/h végtermék, működése automatizált és az irányítás központi vezénylőtábláról történik. Az anyag feldolgozására pofás és

kúpos törők, mosódobok, szárító, sziták, golyósmalom, stb. kerülnek felszerelésre. Az üzem 24 db egyenként 25 m³-es silóit pneumatikusan töltik. Az üzemen belüli anyagszállítás részben 2 m³ úrtartalmú konténerekkel történik.

(Mining Journal 1980. szept. 12)

Üvegek szerkezeti rendezetlensége

KOCSIS GÉZA

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Bevezetés

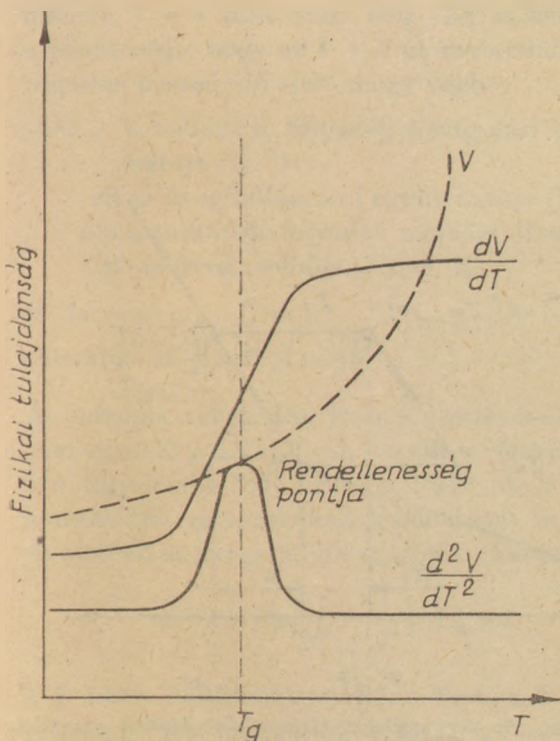
Ismeretes, hogy üvegek fizikai tulajdonságai – a kristályos anyagokkal összehasonlítva – a hőmérséklet függvényében definiált módon és folyamatosan változnak, valamint kifejezetten inflexiós pontot mutató görbe mentén folynak le (lásd I. ábrát). Az inflexiós pont ott lép fel, ahol az üvegekben levő rendellenességek maximumot mutatnak [1]. A rendellenességet szerkezeti változások okozzák. A szerkezeti változások az üveg szilárdulásának folyamatában, az ún. transzformációs tartományban mennek végbe. A transzformációs átalakulás minden üveges állapotú anyagban megellelhető és meghatározása egyszerű úton – például a térfogatváltozás (hőtágulási együttható) hőmérsékletfüggés mérésével – követhető. Tanulmányunkban az üvegek rendezetlenségének (Z^*) meghatározására olyan termodinamikai és kinetikai számítási módszert mutatunk be, amelyet számos kutatómunkáknál és diplomamunka kidolgozásánál, a mért eredmények értékelésénél felhasználtunk. Ilyen témák

voltak az üvegek fizikai-kémiai tulajdonságainak alakulása Al_2O_3 koncentráció függvényében vagy az olvasztott bazaltüvegek termodinamikai tulajdonságainak vizsgálata. Az üveg hűtési vagy hőkezelési, valamint hőtágulási adataiból szerkezeti rendezetlenségre, a Z^* -re lehet következtetni, amelyet termodinamikai és kinetikai állapothatározóként magyarázzuk. Az üvegek szerkezeti rendezetlenségének meghatározási módszerét Fanderlik [2] Jones [3] és Mach [4] munkáinak figyelembevételével dolgoztuk ki.

Az üvegek termodinamikai és kinetikai analízise

Az üvegre az irreverzibilis folyamatok termodinamikáját alkalmaztuk, amelyben az idő mint változó szerepel és ez alkalmazható nem egyensúlyi folyamatok vizsgálatára is. Ugyanis ilyenkor a belső változásokból eredő entrópia változás a természetes folyamatokban izolált rendszerre, mindig pozitív $dS_{\text{irrev}} \geq 0$. Az entropia extenzív állapotjelző; hasonló fogalom, mint a tömeg, a térfogat vagy belső energia. Általában $S = f(T, P, Z)$, ahol S entrópia ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), T hőmérséklet (K), P nyomás (Pa) és Z szerkezeti rendezettség.

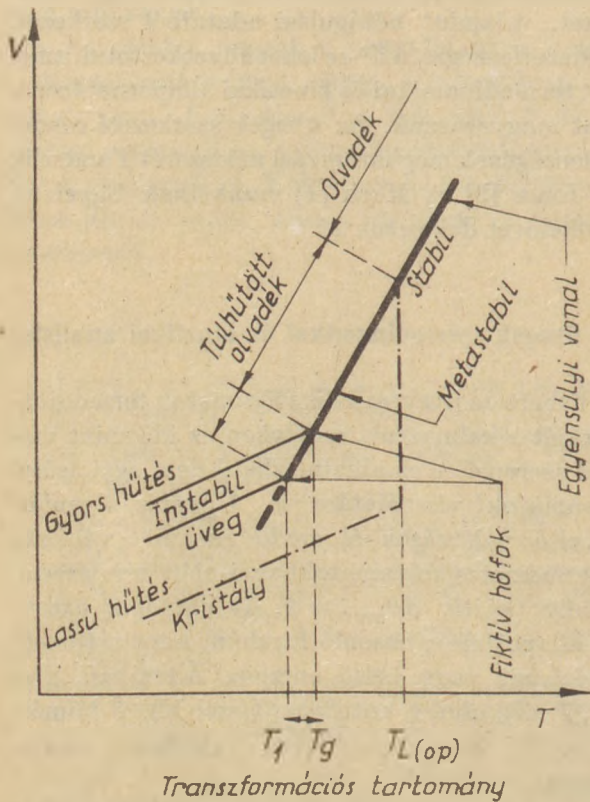
Az üveg szerkezetű rendszer termodinamikai vizsgálatát első közelítésében a transzformációs hőmérséklet (T_g) közelében végeztük el. A 2. ábrán látható, hogy hogyan változik egy ideális üveg térfogata – kristályos anyaggal szemben – a hőmérséklet függvényében, állandó nyomáson. Ha az olvadékrendszerrel kristályosodás lép fel T_L likvidusz hőmérsékleten, akkor ugrásszerű térfogatsökkenés következik be, majd a további hűtésnél a térfogat kisebb mértékben csökken (lásd a szaggatott görbe alakulását) ez „termikus egyensúlyi állapotnak” felel meg. Ha a T_L -nél nincs kristályosodás, akkor a térfogat a folytonos egyensúlyi görbe mentén állandóan csökken, ilyenkor túlhűtött olvadék ill. folyadék metastabil termodinamikai egyensúlyi állapota jön létre. A T_g hőmérsékleten a görbe meghajlik és kb. a kristályos állapot görbéjével párhuzamosan halad és attól függően, hogy milyen gyors vagy lassú



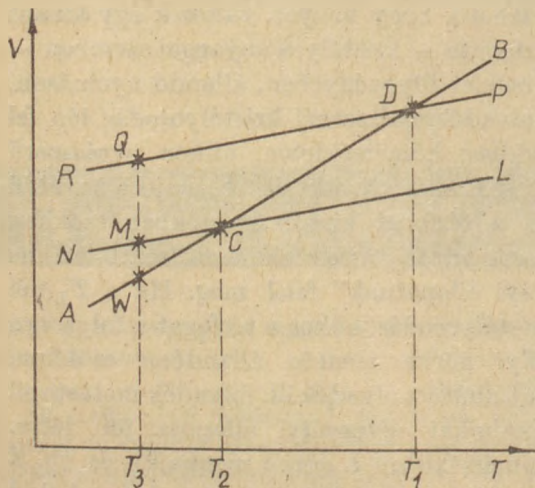
1. ábra. Üveg térfogatváltozása a hőmérséklet függvényében

a lehülés sebessége közelíti meg a kristályos állapot egyensúlyi görbáját. A meghajlástól kezdve instabil, nem egyensúlyi helyzet, ún. üveges állapot alakul ki. Ennek oka, az olvadéknak hűtésekor fellépő viszkozitása nagy (kb. 10^{12} Pa. s.) és ennek következtében a termodinamikai egyensúly nem tud beállni [1].

Vizsgálatunkban az idealizált üveges állapot részletes viselkedését a 3. ábrán mutatjuk be. Az ordinátára termodinamika változóként a V -t és az abszcissza tengelyre pedig hőmérsékletet



2. ábra. Olvadék-fázis különböző lehűtése folyamán bekövetkező térfogatváltozás jellemzői

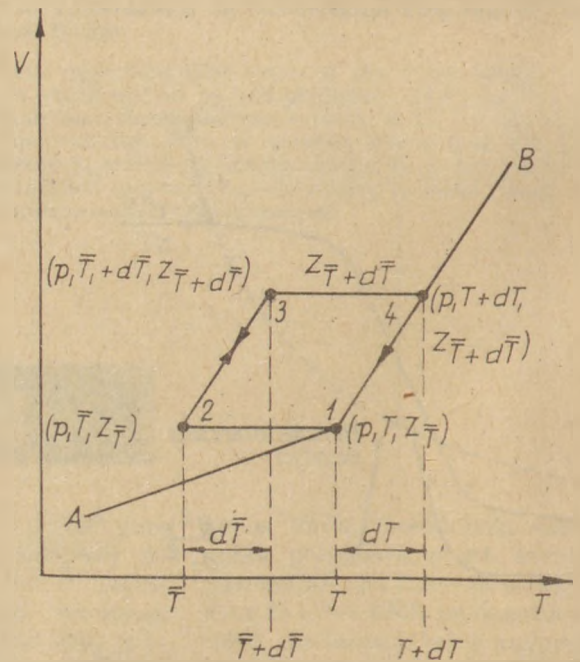


3. ábra. Az idealizált üvegszerkezet térfogatváltozása analízisa

vettük fel. Az AB vonalat úgy tekintjük, mint állandó nyomáson felvett dilatációs görbét, amely túlhűtött olvadékokra, tehát egyensúlyi helyzetre vonatkozik még akkor is, ha ez az egyensúly metastabil. Ezen a görbén a D , C és W pontok az üvegrendszer Z_{T_1} , Z_{T_2} , Z_{T_3} rendezettségét jelenti. A DR vagy a CN vonal mentén állandó a rendezettség foka a Q pontban Z_{T_1} és az M pontban Z_{T_2} . Ugyanis az üveges fázis mezejében a Q és M pontok T_3 valódi és T_1 illetve T_2 fiktív hőmérséklettel rendelkeznek, ezeket Z_{T_1} valamint Z_{T_2} rendezettségi fok rendeli a Q és M pontokhoz.

Az üveges állapot mezejében az AB egyensúlyi vonaltól a hűtési sebesség változása a rendszert képviselő pontok elmozdulását okozza egy állandó Z érték mentén, a PR -el vagy LN -el párhuzamosan. Például adott hűtési sebességnél az egyensúlyi görbe C pontjában megtörik és N irányban eltér. Más hűtési sebességek esetén az egyensúlyi görbe törése C -től eltérő pontban következik be. Így a Q , M , W pontok Z_{T_1} , Z_{T_2} és Z_{T_3} rendezettségi fokkal rendelkező üveges állapotú rendszert képviselik, fiktív T_1 , T_2 és T_3 hőmérséklettel, de minden esetben feltételezzük, hogy T_3 a valódi hőmérséklet.

Az üvegfázist szemléltető mezőt és az egyensúlyi görbét felrajzolhatjuk a 4. ábra szerint is, ahol V térfogat, T fiktív hőmérséklet, T valódi hőmérséklet és Z rendezettség, akkor láthatjuk, hogy a vizsgált mezőben egy adott pont például $4 \rightarrow 1$ nemcsak a legrövidebb úton, hanem



4. ábra. Az üvegszerkezet térfogatváltozásának vizsgálata a fiktív hőmérséklet és rendezettség alakulásának figyelembevételével

a $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ úton is elérhető és valamennyi út részfolyamatként, reverzibilisen $1 = 2$, $2 = 3$, $3 = 4$ kezelhető. Azaz feltételezzük, hogy az üvegrendszerekre a termodinamikai mennyiségek; S , H , V változása a p , T és Z által teljesen meghatározott, vagyis a Z -t, a szerkezeti rendezettséget mint termodinamikai változót kezeljük, azaz dZ differenciál. Ebben az esetben az alapvető változás

$$(p, T, Z_T) \longrightarrow (p, T + dT, Z_{T+dT})$$

és ez a következő részfolyamatokon keresztül valósul meg:

$$\begin{array}{cccc} (p, T, Z_T) & \longrightarrow & (p, T, Z_T) & \longrightarrow & (p, T + dT, Z_{T+dT}) \\ 1 & & 2 & & 3 \\ & & & & \searrow \\ & & & & (p, T + dT, Z_{T+dT}) \\ & & & & 4 \end{array}$$

Ha az entrópia változás

$$dS = C_p' \cdot \frac{dT}{T} + \Delta C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad (1)$$

az entalpia változás,

$$dH = C_p' \cdot dT + \Delta C_p \cdot dT \quad (2)$$

és a térfogat változás

$$dV = V (\alpha' \cdot dT + \Delta \alpha \cdot dT) \quad (3)$$

dS , dH és dV azt az extenzív változást szemlélteti, aminek során az üveg-rendszer az AB vonal mentén $1 \rightarrow 4$ utat teszi meg. Az egésznek az a jelentősége, hogy az $1 \rightarrow 4$ út reverzibilisen és végtelen hosszú idő alatt megy végbe:

ahol α a túlhűtött folyadék hőtágulási együtthatója (K^{-1})

α' az üveg hőtágulási együtthatója (K^{-1}),

C_p a túlhűtött folyadék molhője ($J/mol \cdot K$)

C_p' az üveg molhője ($J/mol \cdot K$)

és $\Delta \alpha = \alpha - \alpha'$

valamint $\Delta C_p = C_p - C_p'$

Az entrópia növekedése üvegek esetében azonban nem egyenlő a dH/dT -vel, hanem a vizsgált esetben figyelembe kell venni a fiktív és a valódi hőmérséklet reciprokának különbségét és ebben az esetben az irreverzibilis entrópia változás;

$$dS = \Delta C_p \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \cdot dT \geq 0 \quad (4)$$

A T fiktív hőmérsékletet (pl. a T_g -t) a Z rendezettség helyett használjuk, azért, hogy az üvegek transzformációs tartományában lejátszódó kine-

tikus jelenséget a nem termodinamikai egyenlőségre ki tudjuk számítani. Mivel kimutatható, hogy $\Delta C_p > 0$, az egyenlőtlenség azon eredményhez vezet, hogy T' nő vagy csökken aszerint, T nagyobb vagy kisebb nála, azaz T megközelíti a T' -ét, vagyis a fiktív hőmérséklet közelíti meg a valódit. Így tulajdonképpen az általános termodinamika segítségével következtetünk arra, hogy az „egyensúly” megközelítése az entrópia elvének a következménye.

Továbbiak a fiktív hőmérséklet időbeni változását dT'/dt -t, a „pontenciálnak” és a valódi valamint fiktív hőmérsékletek közötti különbséget „hajtóerőnek” tételezzük fel. Akkor Jones [3] munkája alapján az állandó nyomáson és az egyensúlyi helyzetben közeli állapotra a:

$$\frac{dT'}{dt} = A \cdot (T - T') \quad (5)$$

egyenlet érvényes, ahol t (h) idő és A arányossági tényező.

Kvázi-egyensúlyi folyamat esetén az entrópia változás

$$dS = p \frac{dV}{T} \quad (6)$$

a (3) és (6) egyenleteket összevonva, majd határozottan integrálva $0 - S$, $T_1 - T_2$, $T_1 - T_2$ határok között

$$\Delta S = p \cdot v \cdot \alpha' \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta \alpha \cdot \frac{p \cdot v}{T} (T_2 - T_1) \quad (7)$$

az (5) egyenletből

$$\frac{dT'}{T - T'} = -A \cdot dt, \text{ mert } T < T' \quad (8)$$

Az egyensúly megközelítése ebben az esetben gyorsabb, mint $T > T'$ esetében.

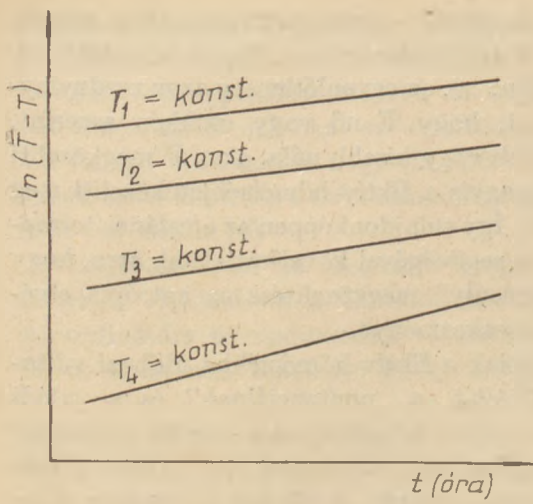
A (8) egyenletet határozatlanul integrálva és logaritmizálva:

$$\ln (T' - T) = -A \cdot t + \ln k \quad (9)$$

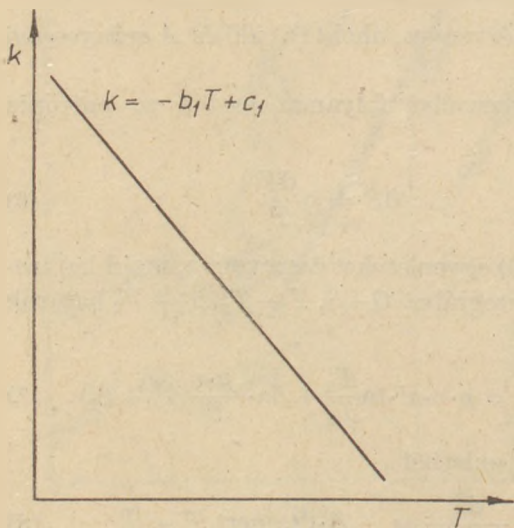
Az A és k konstansokat úgy határoztuk meg, hogy a $\ln (T' - T)$ -t az idő (t) függvényében ábrázoltuk (5. ábra), akkor több egyenest kapunk, mely egyenesek paramétere T lesz. Ez annyit jelent, hogy A és k a hőmérséklettől függ. Az 5. ábrából látható, hogy a k vs. T függvény egyenes, annak az egyenesnek egyenletét a két ponton átmenő egyenes egyenletének segítségével felírhatjuk, hogy

$$k = b_1 \cdot T + C_1 \quad (10)$$

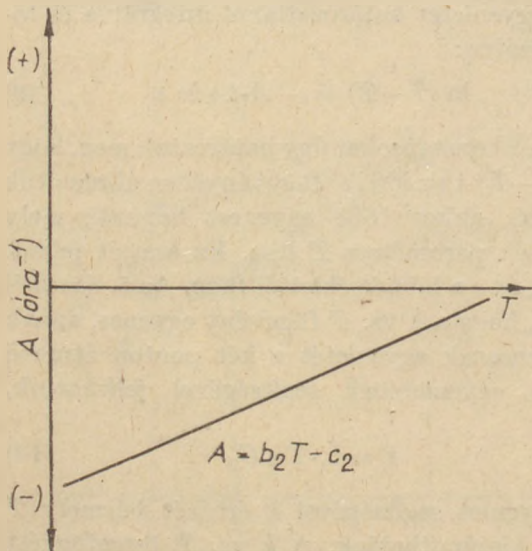
(10) egyenlet segítségével k értékét bármely T esetre kiszámíthatjuk. A k vs. T összefüggést a 6. ábrán mutatjuk be. A továbbiakban, ha



5. ábra. Az $\ln(\bar{T}-T)$ ábrázolása a hűtési idő függvényében



6. ábra. k integrációs állandó függése a hőmérséklettől



7. ábra. A konstans függése a hőmérséklettől

az A -kat ábrázoljuk a T függvényében, akkor is egyenest kapunk, és az előbbiekhöz hasonlóan az A hőmérsékletfüggés egyenletét is megkapjuk (7. ábra) $A = b_2 \cdot T - C_2$.

Most, hogy ismert a k és A konstans értéke, a (9) egyenletet alapulvéve két különböző idő esetén a különbség;

$$\bar{T}_2 - \bar{T}_1 = k [\exp(-A \cdot t_2) - \exp(-A \cdot t_1)] \quad (11)$$

A (11) egyenletet a (7) egyenletbe behelyettesítve és a következő feltételeket bevezetve;

$$\begin{aligned} t_1 &= 0 & \bar{T}_1 &= 293 \text{ K} \\ t_2 &= t & \bar{T}_2 &= T \\ \bar{V} &= V_T \end{aligned}$$

V_T az üveg T hőmérsékletén levő moltérfogata (m^3/mol)

$$\begin{aligned} V_T &= V_0 (1 + \beta \cdot \Delta T) \\ \beta &= 3 \cdot \alpha' \end{aligned}$$

ahol:

α' az üveg hőtágulási együtthatója (K^{-1})
 V_0 az üveg 293 K-on mért moltérfogata (m^3/mol)

az alábbi egyenlettel számítható:

$$V_0 = \frac{X_1 \cdot M_1 + X_2 \cdot M_2 + \dots + X_i \cdot M_i}{d} \quad (13)$$

ahol: X_i az üvegalkotó oxidok moltörtje,
 M az üvegalkotó oxidok relatív molekula-tömege (kg),
 d az üveg 293 K-on mért sűrűsége (kg/m^3).
 Így a hőkezelt üveg entrópia változásának számítására alkalmas egyenlethez jutunk;

$$\begin{aligned} \Delta S &= p \cdot V_T \cdot \alpha' \cdot \ln \frac{T}{293} + \\ &+ \Delta \alpha \cdot \frac{p \cdot V_T}{T} \cdot k [\exp(-A \cdot t) - 1] \quad (14) \end{aligned}$$

Az üveg rendezetlenségének mérőszáma

Minden anyag, így az üveg is szerkezeti stabilizálódásra, energia leadásra és a kristályos állapot beállítására törekszik. Az üveg esetében a szerkezeti stabilizálódás igen bonyolult folyamat, mert a teljes kristályosodása igen hosszú ideig játszódik le. Az üveg mint túlhűtött olvadék, ha kristályos állapotba megy át ez energia leadással jár (exoterm jelenség) és a felszabadult energia a kristályosodási hő E_{hris} . Megfordítva, ha kristályos állapotból olvadék állapotba való átalakulást energia felvétel (endoterm jelenség) kíséri, akkor olvadási hőről beszélünk. Ezeket a folyamatokat méréssel vagy számítással lehet meghatározni. Közelítő számításokhoz a kristá-

lyosodási hő helyett az olvadási hőt is használhatjuk, mert

$$E_{kris} \approx E_{olv} \text{ (kJ/mol)} \quad (15)$$

Az olvadási hő, a rendszert alkotó oxidok olvadási hőjének és móltörtjének ismeretében könnyen számolható, mégpedig:

$$E_{olv} = X_1 \cdot E_{olv.1} + X_2 \cdot E_{olv.2} + \dots + X_i \cdot E_{olv.i} \quad (16)$$

Mivel kristályosodásnál a rendszer belső energiája csökken, a *kristályosodási hőt*, mint negatív olvadási hőnek tekintjük.

Az üveg a teljes szerkezeti rendezettségét $Z = 1$, a $t = \infty$ esetén éri el, ilyenkor az entrópiája;

$$\Delta S_{t=\infty} = -R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln X_i + S^\circ(T) - \frac{E_{olv}}{T} \quad (17)$$

$t = 0$ -nál a teljes rendezetlenség állapota, $Z = 0$, áll fenn, entrópiája ekkor;

$$\Delta S_{t=0} = -R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln X_i + S^\circ(T) \quad (18)$$

Ezen megfontolások alapján a rendezettség

$$0 \leq Z \leq 1 \text{ lehet.}$$

A (12) és (18) egyenletek alapján egy tetszőleges időpontban pl. adott hűtési sebesség mellett, az entrópia a rendezettség figyelembevételével a következő.

$$\Delta S_{t=t} = -R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln X_i + S^\circ(T) - Z \cdot \frac{E_{olv}}{T} \quad (19)$$

ahol S° nullpontentrópia (J/mol·K)

R moláris gázállandó (J/mol·K)

A rendezettséget a (17) és (19) egyenletek különbségéből fejezzük ki;

$$\Delta \dot{S} = \Delta S_{t=\infty} - \Delta S_{t=t} = Z \cdot \frac{E_{olv}}{T} - \frac{E_{olv}}{T} \quad (20)$$

vagyis:

$$Z = 1 + \frac{T \cdot \Delta \dot{S}}{E_{olv}} \quad (21)$$

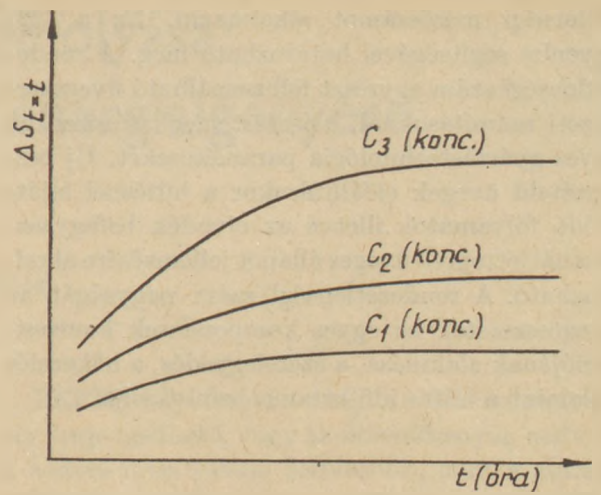
A rendezettség helyett célszerűbb a *rendezetlenség mérőszámát* ($\dot{Z} - t$) megadni, ugyanis

$$\dot{Z} = 1 - Z$$

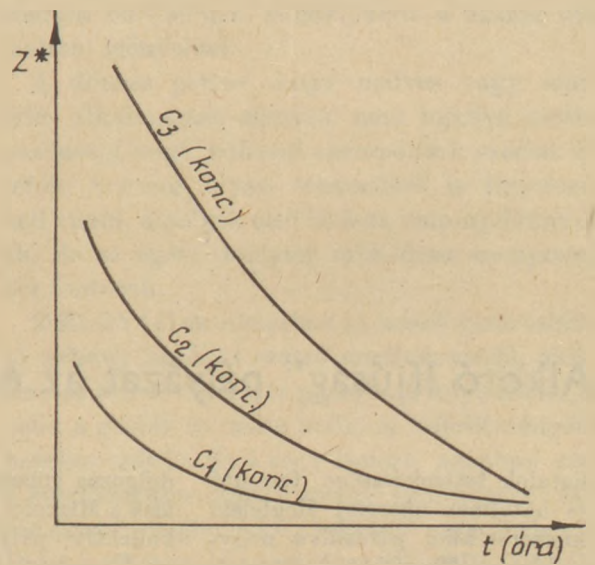
tehát a rendezetlenség;

$$\dot{Z} = - \frac{T \cdot \Delta \dot{S}}{E_{olv}} \quad (22)$$

A (14) egyenlet alapján a ΔS_t és hőkezelési idő (óra) függvényekből (lásd a 8. ábrát) a $\Delta S_{t=\infty}$ és $\Delta S_{t=t}$ könnyen leolvasható, mert telítési görbékhez hasonló lefutásuk van a T pedig mint paraméter szerepel. A (20) egyenlet szerinti $\Delta \dot{S}$



8. ábra. Az üvegek entrópia változása a hűtési idő függvényében



9. ábra. Üvegek rendezettségének alakulása a hűtési idő függvényében

meghatározása után pedig a T és E_{olv} ismeretében a \dot{Z} rendezetlenségi szám kiszámolható. A \dot{Z} és idő kapcsolata a 9. ábra szerint exponenciális jellegű összefüggést mutat, minél nagyobb a hőkezelési idő annál kisebb a szerkezeti rendezettség.

Összefoglalás

Munkánk Jones (3) és Mach (4) kutatási eredményeire épült, amelynek lényege, hogy üveges rendszerek termodinamikai vizsgálatát a transzformációs tartományban ún. rendezettségi fokkal jellemezi.

Tanulmányunkban rámutatunk, hogy Jones féle rendezettségi fok helyett célszerűbb a rende-

zetlenségi mérőszámot alkalmazni. Ez a (22) egyenlet segítségével határozható meg. A rendezetlenségi szám egyrészt felhasználható üvegszerkezeti számításoknál, másrészt meghatározza az egyes gyártástechnológia paramétereit. Új összetételű üvegek előállításakor a hűtésnél lejátshódó folyamatok illetve az olvadék befagyasztásánál létrejövő üveges állapot jellemzésére alkalmazható. A rendezetlenségi szám nagyságát az üvegösszetétel, az egyes komponensek koncentrációjának alakulása, a szételegyedés, a hőkezelés valamint a hűtés időtartama befolyásolja.

I R O D A L O M

- [1] Scholze, H.: Glas. Springer-Verlag, Berlin 1977.
- [2] Fanderlik, M.: Sklár a keramik 4, (1954) 14 – 17.
- [3] Jones, G. O.: Glass. Methuen and Co. Ltd. London, 1956.
- [4] Mach, O.: Silikáty 8, (1964) 240 – 260.
- [5] Horváth A.: Kohászati fizikai számítások. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964
- [6] Kocsis G., Liszi J., Király J.-né: Építőanyag 20, (1968) 362 – 366.

Kocsis Géza Üvegek szerkezeti rendezetlensége

Кочис, Г.: Структурная неупорядоченность стекол

Kocsis, Géza: Strukturordnung von Gläsern

Kocsis, Géza: Structural Disorder of Glasses

„Alkotó Ifjúság” pályázat az építő- és az építőanyagiparban

A fiatalok tettekeszsége, teremtő ereje hatalmas energia. Megfelelő szakismeretekkel párosulva nagymértékben elősegítheti társadalmunk fejlődését, gazdaságpolitikai célkitűzéseink megvalósítását. Az alkotó erő kibontakoztatására, a fiatal szakemberek felkészültségének érvényesítésére nyújt teret az „Alkotó Ifjúság” című országos pályázati rendszer, amelynek eredményességét, minden évben, iparáganként értékelik. Most erre került sor a tavalyi nevezések alapján az építésügyi szektorban.

Az építőipar és az építőanyagipar területéről 169 pályaművet bíráltak el és közülük 63-at részesítettek különböző elismerésekben. Három kategóriában, kétezertől tízezer forintig terjedő, egyéni és kollektív díjakat 12 pályamunka nyerte el. Az ezerötszázról ötezer forintig terjedő külön díjazásban 18 pályázat, dicséretben pedig 33 pályamű részesült. Az értékelték között öt üvegszerkezeti pályamunka szerepelt. Ezek közül „Az üvegfel-

dolgozás gépesítése és automatizálása a Miskolci Üvegyárban” című kollektív pályamunka nyerte el az Üvegszerkezeti Művek négyezer forintos külön díját. Szerzőjük: Adorján László, Béres Gábor és Eördögh László. A legjobb egyéni munkákra adott ezerötszáz forintos külön díjakat három ajkai és egy Salgótarján öblösüvegyári alkotó csoport, illetve tag érdemelte ki. A salgótarjáni pohársorozat termékekért Horváth Ferenc; az ajkai pályamunkákért: Fábry János, Giesel Vilmos – lámpa; Fábry János, Boldizsár Gyula, Bakos József – rubinos váza és tál; Csere Ilona, Adorján Károly – fűszertartó. Az értékelés hivatalos eredményét az Építésügyi Értesítő november 5-i száma részletesen közli.

Az előző évekhez hasonlóan idén is lehetőség nyílik az „Alkotó Ifjúság” építésügyi pályázatán való részvételre. A tapasztalatok azt bizonyítják, hogy az üzemek örömmel támogatják ezeket a törekvéseket. Ennek elősegítése érdekében

például a Salgótarjáni Síküvegyár nagyüzemi KISZ Bizottsága a gyári Fiatal Műszaki és Közgazdász Tanácscsal közösen mintegy hatvan témából ajánlást állított össze. A javasolt témák közvetlenül mind a gyár műszaki-technikai, technológiai, gazdasági és művelődéspolitikai feladatainak megoldására irányulnak. Sikeres megvalósításukkal jelentősen hozzájárulhatnak a gyár fejlődéséhez, még eredményesebb működéséhez. Az előzetes felmérések szerint eddig a felvetett témák egyharmadára futottaik be nevezések. A pályamunkákkal szemben az elbírálás legfontosabb szempontja: azonnal kivitelezhető és eredményesen használható-hasznosítható legyen. Az 1981. január 15-ig leadott pályázatokat ez alapján díjazják a Salgótarjáni Síküvegyárban, illetve továbbítják az Üvegszerkezeti Műveken keresztül az építésügyi szektor versenyére.

Vendel Lajos

A pép konzisztenciájának befolyása az őrlőmalmok meghajtási energiaigényére

VERDESSÁNDOR

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

1. Bevezetés

Az energiaköltségek egyre nagyobb mértékű növekedését tekintve megállapítható, hogy az energiamegtakarítás olyan helyen is indokolt, ahol eddig különösen nem fordítottak rá gondot. Így például a finomkerámiai ipar területén szintén célszerű az őrlés energiaigényét tanulmányozni, de a kapott eredmények mindenütt hasznosíthatók, ahol nedves őrlést alkalmaznak.

A címben szereplő probléma kutatását egy angliai ösztöndíjas tanulmányút indította el. A londoni egyetemen a King's Collegeban (Department of Powder Technology, University of London, King's College, London) ROSE professzor irányítása mellett végeztem őrléstechnikai kutatásokat, többek között a nedves őrlés említett problémájával kapcsolatban is.

A kapcsolódó irodalom tanulmányozásából kiderült, hogy a pép konzisztencia értelmezése, számszerű megadása az egyes kutatóknál más és más.

Most a konzisztencia szerepe, annak megadása, valamint a kísérletek és azok néhány eredménye kerül ismertetésre. Az eredmények kiértékelése folyamatban van, azok közlésére a későbbiekben kerül sor.

2. A pép konzisztenciájának szerepe a nedves őrlésnél

ROSE [1] szerint kis mennyiségű porok előkészítésére sokféle berendezést használnak, azonban legelterjedtebben a golyósmalmot. Nagyobb mennyiségek őrlésére a golyósmalom, csőmalom és rudasmalom használatos, mindháromban az őrlés lehet száraz vagy nedves.

TAGGART [2] ismert kézikönyvében összefoglalja azokat a főbb szempontokat, amelyek meghatározzák vagy eldöntik, hogy melyik őrlés a kedvezőbb. Ezek között szerepelnek a fizikai tulajdonságok, szemcse alak, méret-intervallum, eloszlás, kopás, hatékonyság, költségek, stb.

PERRY [3] szerint ha a végtermékben a nedveség megengedhető, vagy az őrlendő anyag nedves, a nedves őrlés sokkal kedvezőbb, mint a száraz.

Minden szerző állítja, hogy a nedves őrlés esetében – amennyiben a többi feltétel meg egyezik – a malom meghajtásához szükséges energia 60–90%-a annak, amit a száraz őrlés malmai igényelnek.

A döntés persze, hogy nedves vagy száraz őrlés alkalmazása előnyös, nem minden esetben gazdasági vagy költségi szempontok szerint történik. Sokszor olyan tényezőket is figyelembe kell venni, amelyek első látásra nem nyilvánvalóak, de az egész rendszer működése szempontjából fontosak.

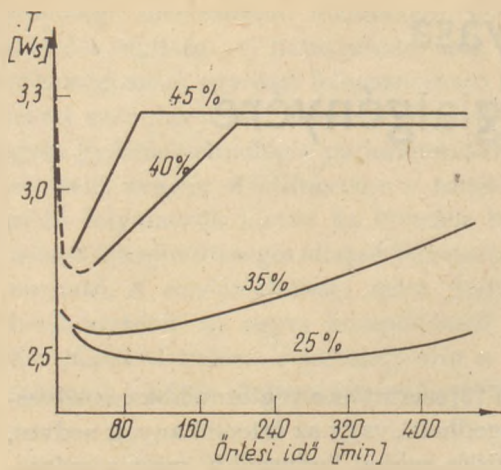
MELOY [4] munkájában jó összefoglaló található néhány korábbi szerző eredményeiről, akik a nedves őrlést tanulmányozták. A folyadékok növelik a golyós és rudas malmok teljesítményét és hatékonyságát. Ez a tény ismert, azonban maga a mechanizmus, amely szerint ez a hatékonyságnövekedés végbemegy, teljesen nem ismeretes. Ezt a mechanizmust vizsgálja MELOY [4] és CROWLEY [5].

További munkákban ⁸⁻¹² egyéb kísérletek eredményei olvashatók, ezekben és a korábbiakban is a pép jellemzésére, a pép konzisztencia megadására egységes definíció nem található, hanem helyette pl. térfogat % szilárd; g szilárd/g folyadék; olykor még a nedvességtartalom is szerepel. Ez is indokolja a pép konzisztencia értelmezésének megadását.

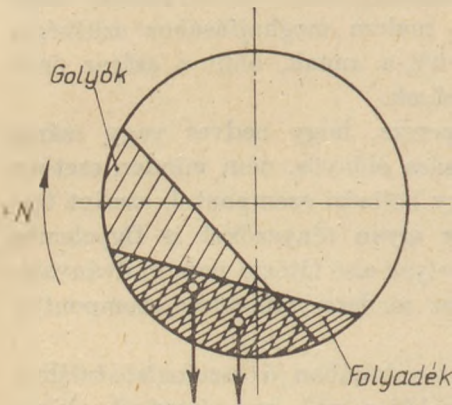
Konkrétan a meghajtás teljesítményigényének vizsgálatára PIETSCH [6] végzett laboratóriumi kísérletet, a teljesítménymérést visszavezetve nyomaték mérésre.

A szakaszos őrléssel végzett kísérleteinek eredményeiből szemléltet egyet az 1. ábra, amely az őrlési idő függvényében megadja a meghajtó nyomaték (T) változását, különböző szilárd anyag (térfogat %) tartalmak mellett.

A fenti jelenség magyarázata a tömegeloszlások változásába súlypontok elmozdulásában ke-



1. ábra. A meghajtó nyomaték (T) változása az őrlési idő függvényében¹¹



Paraméter: szilárdanyag tartalom térfogat %-ban
2. ábra. A tömegek elhelyezkedése a malomban

reszhető (2. ábra). Ahogy az őrlés halad előre, a finom szemcsék kimosódnak a golyók közül és folyadékban koncentrálnak.

A töltet eloszlása és a súlypontok kölcsönös helyzete a pép konzisztencia függvénye, ez közvetve a pép pillanatnyi viszkozitásától is függ.

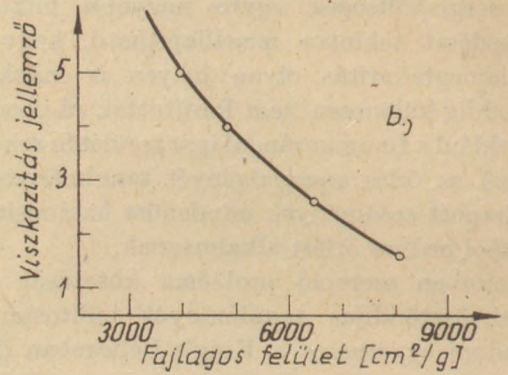
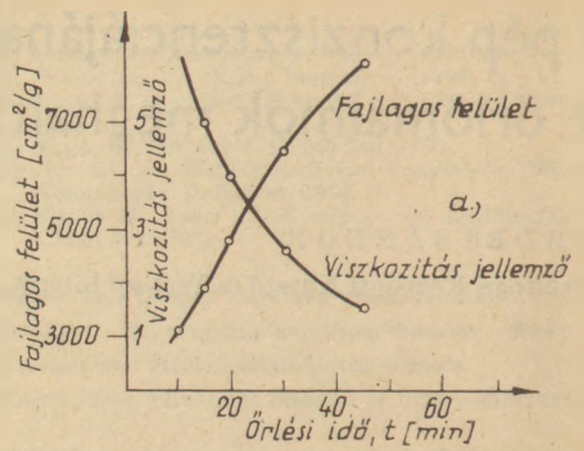
KAISAR M. HANNA [7] eredményei összhangban vannak PIETSCH-nek azzal a megállapításával, hogy a szemcseméret csökkenésével a pilla-

1. táblázat

Fajlagos felület és viszkozitás az őrlési idő függvényében [7]

	Őrlési idő (mm)				
	10	15	20	30	40
Fajlagos felület (cm ² g)	3113	3974	4824	6512	8150
56 mikron alatti hányad (%)	72,4	83,5	91,0	96,2	99,4
Viszkoziméter jellemző*	6,6	5,0	4,0	2,6	1,6

* F. L. Smidht féle viszkoziméteren leolvasott értékek, fordítva arányosa a viszkozitással.



3. ábra. A fajlagos felület, a viszkozitás és az őrlési idő kapcsolata (I. táblázat alapján)

natnyi viszkozitás növekszik. Néhány adat az 1. táblázat-ban látható. A táblázat adatait a 3. ábra is szemlélteti.

3. A pép konzisztencia értelmezése

Előre kell bocsátani, hogy konzisztencia szilárd és a folyadék rész viszonyának jellemzésére szolgál, olyan jellemzőt kell érteni alatta, amely az őrlés egész ideje alatt állandó. Tehát nem a közhasználatban szereplő konzisztencia fogalomra (amelyre jellemző a plasztikusság, folyékonyág, stb.) kell gondolni.

A definíció megadása előtt néhány jelölés:

- U – pép konzisztencia
- V – térfogat
- W – tömeg
- Δ – pép sűrűsége
- σ – a szilárd anyag sűrűsége
- γ – folyadék sűrűsége

indexben:

- s – szilárd
- l – folyadék

Néhány lehetőség a pép konzisztencia értelmezésére:

$$U_1 = \frac{V_s}{V_s + V_1} \quad (1)$$

$$U_2 = \frac{W_s}{W_s + W_1} \quad (2)$$

$$U_3 = \frac{V_s}{V_1} \quad (3)$$

$$U_4 = \frac{W_s}{W_1} \quad (4)$$

vagy ezek inverze. A fenti kifejezések dimenzió nélküliek, 100-zal szorozva megkapjuk a %-os értéküket.

Minthogy a golyósmalmokban az őrlési folyamat többnyire golyók közt megy végbe, a térfogatviszonyok (a (1) és a (3)) praktikusabbak.

Az egyes definíciók értékelése:

U_1 jelenti a pépben lévő szilárd rész térfogat hányadát. A nedves őrlés esetében két határeset van. Az egyik, amikor a pép kitölti a golyók közötti szabad térfogatot, a másik, amikor a pépben lévő szilárd anyag tölti azt ki. Az első esetben a $V_s + V_1 = \text{konstans}$, tehát ha a konzisztencia (U_1) változik, az annyit jelent (1)-szerint, hogy V_s változik, s ez a változás lineáris kapcsolatban van U_1 -gyel. A másik esetben a $V_s = \text{konstans}$, itt U_1 változtatása a V_1 változtatásával érhető el, és ez a függés reciprok jellegű.

A U_1 előnyei közé tartozik, hogy értéke 0 és 1 között változik, továbbá, hogy a pép sűrűsége és az U_1 között a kapcsolat lineáris, azaz

$$\Delta = \gamma + U_1 (\sigma - \gamma) \quad (5)$$

U_2 jelenti a pépben lévő szilárd rész tömeg szerinti hányadát. A kapcsolat U_1 és U_2 között:

$$U_1 = \frac{\gamma U_2}{\sigma - (\sigma - \gamma) U_2} \quad (6)$$

vagy

$$U_2 = \frac{\sigma U_1}{\gamma + (\sigma - \gamma) U_1} \quad (7)$$

Azonban említettük, hogy a térfogat viszony kedvezőbb.

U_3 mutatja a szilárd rész viszonyát a folyadékhoz térfogat szerint, az U_4 ugyanazt tömeg szerinti. A két értelmezés kapcsolata:

$$U_4 = U_3 \frac{\sigma}{\gamma} \quad (8)$$

$$U_3 = U_4 \frac{\gamma}{\sigma} \quad (9)$$

Az U_3 előnye az egyszerűség és az egyszerű kapcsolat az U_4 -gyel. Hátránya többek között,

hogy a Δ és U_3 kapcsolata nem lineáris, hanem az

$$\Delta = \frac{U_3 \sigma + \gamma}{U_3 + 1} \quad (10)$$

összefüggés érvényes, ill. az, hogy az U_3 -nak (és az U_4 -nek) nincs értelme száraz őrlés esetén.

Az átszámítási képletek U_1 és U_3 között a következők

$$U_1 = \frac{U_3}{U_3 + 1} \quad (11)$$

$$U_3 = \frac{U_1}{1 - U_1} \quad (12)$$

A felsorolt összefüggések alapján az irodalomban közölt eredmények összehasonlíthatók.

Mindent egybevetve a pép konzisztencia jellemzésére az U_1 definíció ígérkezik a legkedvezőbbnek, a jövőben ezt használjuk indexelés nélkül ($U_1 = U$).

4. A kísérletekről

4.1. Előzmények

A kísérletek végső célja egy függvénykapcsolat, vagy annak pontjainak meghatározása.

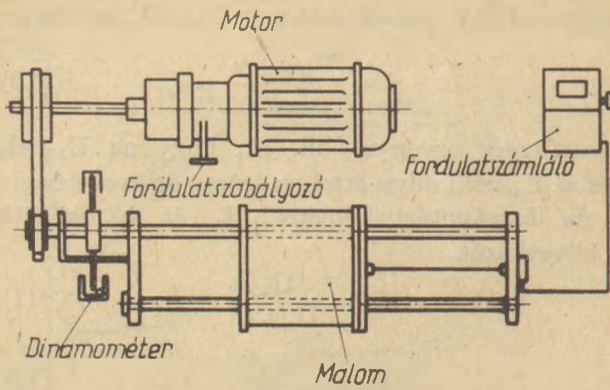
A malom meghajtásához szükséges teljesítmény különböző paraméterektől függ, jelképesen kifejezve

$$P = \Phi(L, D, d, \rho, \dots, J, N, \dots, V, v, \sigma, U_1, \dots) \quad (13)$$

ahol Φ valamilyen függvényt jelöl, a többi betűk jelölése többnyire ismert, azaz a malom hossza (1), az átmérője (D), az őrlőgolyó átmérője (d), a golyó sűrűség (ρ), a golyó töltési foka (J), a malom fordulatszáma (N), az anyag töltési foka (V), a folyadék viszkozitása (v), az őrlendő anyag sűrűsége (σ), a pép konzisztenciája (U) szerepel a felsorolt paraméterek között, de természetesen még több van. A ROSE¹ által alkalmazott dimenzióanalízis után (13) a következő alakba írható

$$\left(\frac{P}{D^5 N^3 \rho} \right) = \Phi_1 \left(\frac{g}{DN^2} \right) \Phi_2 \left(\frac{L}{D} \right) \Phi_3 (J) \Phi_4 \left(\frac{d}{D} \right) \dots \dots \Phi_{10} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) \Phi_{11} (V) \dots \Phi_{13} (U) \Phi_{14} \left(\frac{v}{ND^2} \right) \quad (14)$$

Ezek a függvények vagy levezethetők, vagy kísérletek útján fölvehetők. Azonban ezek az említett forrásműben megtalálhatók, kivéve a Φ_{13} -at és Φ_{14} -et. A feladat tehát a Φ_{13} meghatározása lesz, most viszont csak a részeredmények közlésére kerül sor.



4. ábra. A kísérleti berendezés vázlatos rajza

4.2. A kísérletek eszközei

A berendezés vázlatos rajza a 4. ábrán látható. Lehetőség van a fordulatszám változtatásra. A teljesítményfelvétel mérés nyomtaték ill. rugóerő mérésre van visszavezetve.

Fontosabb paraméterek:

Örlő edény (acél henger):	$L = 200 \text{ mm}$
	$D = 120 \text{ mm}$
Kritikus fordulatszám:	$N_c = 122$
	(1/min)
Örlőtest:	acélgolyók
	$d = 6,35 \text{ mm}$
	(1/4")
Golyó töltési fok:	$J = 40\%$
Kísérleti anyag:	homok
sűrűsége:	$\sigma = 2,6 \text{ g/cm}^3$
Örlési folyadék:	víz
sűrűsége:	$\gamma = 1,0 \text{ g/cm}^3$

5. Az eredményekről

5.1. Előkísérletek eredménye

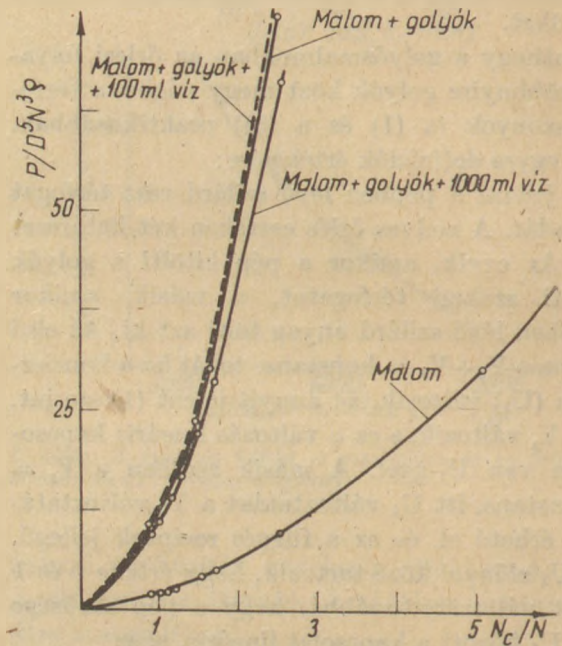
Előkísérletként többek között a fordulatszám szerepének tanulmányozása szerepelt, különös tekintettel a folyadék hatására. Erre vonatkozó eredményt szemléltet az 5. ábra.

5.2. További eredmények

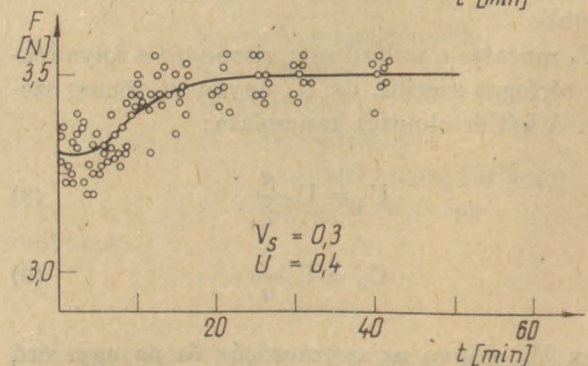
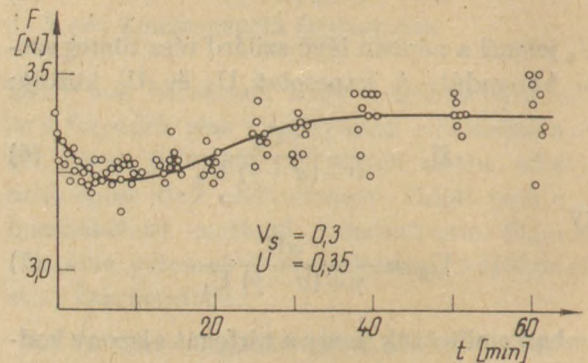
A harmadik fejezetben az U_1 -gyel kapcsolatban említetteknek megfelelően a pép konzisztencia szerepének vizsgálatakor két megközelítés indokolt, a kísérletek elvégzése is ennek megfelelően történt. Egyik esetben a szilárd anyag mennyiségének konstans értéken való tartása mellett – az anyag töltési foka (V_s) állandó – a másik esetben a pép mennyiségének állandónak tartása mellett – $V_{pép} = \text{állandó}$ – került sor a pép konzisztencia (U) változtatására. Minden egyes paraméter beállítás esetében vizsgáltuk a dinamo-

méteren leolvasható F erő (amely végsősoron a meghajtáshoz szükséges teljesítménnyel arányos) változását az örlési idő (t) függvényében. Ilyen eredményeket szemléltet a 7. ábra két különböző U érték mellett. A $\Phi_{13}(U)$ függvény meghatározásához a már konstans, F erők kerülnek majd értékelésre.

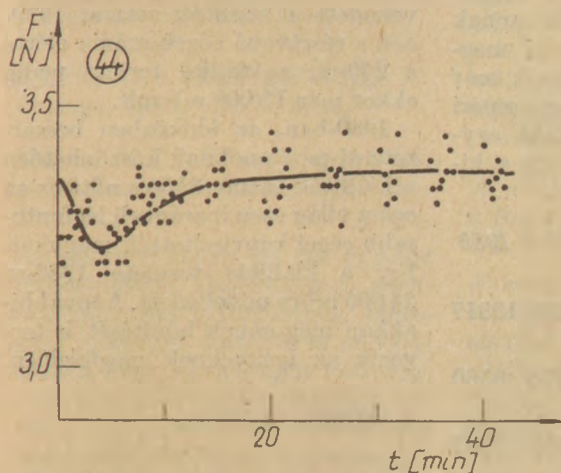
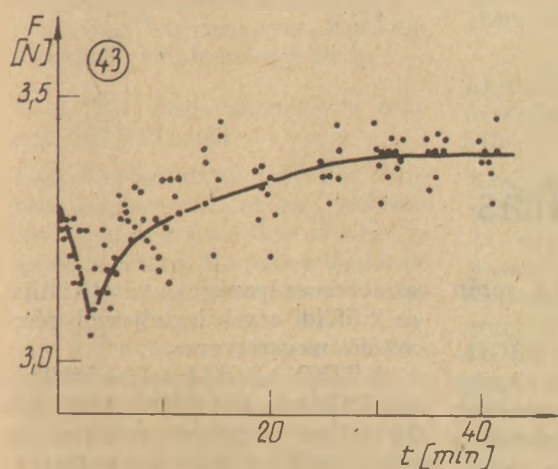
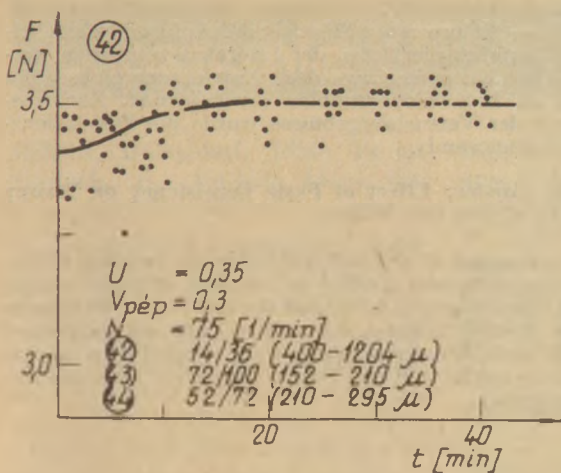
A 8. ábrán különböző szemcseméretű feladott anyagok esetén látható az $F-t$ függvénykapcsolat alakulása. A többi kísérletnél 210–295 mikron közé eső anyag került feladásra, így össze-



5. ábra. A fordulatszám és a teljesítményfelvétel kapcsolata



6. ábra. A rugóerő (F) változása az örlési idő függvényében



7. ábra. Az $F-t$ függvénykapcsolat alakulása a földott anyag szemcseméretének függvényében

hasonlítható a 35-ös és 44-es jelű kísérletek eredménye, mindkettőnél az $U = 0,35$, az elsőnél a $V_s = 0,3$, a másodikonál a $V_{pép} = 0,3$. A lényeges különbség a görbék lefutásának jellegében van, a konstans erők nem sokkal (3,400 ill. 3,375 N) térnek el egymástól.

*

Az eredmények értékelése folyamatban van. Hasonló vizsgálatok és értékelés végezhető a faj-

lagos felület változására is. A kettő egybevetéséből lehet kiválasztani a mindkét szempontból kedvező pép konzisztencia értékét. Természetesen a technológiai körülményeket is figyelembe kell venni, így a munka további folytatásához az üzemek segítsége elengedhetetlen.

IRODALOM

- [1] Rose, H. E. Sullivan, R. M. E. Ball, Tube and Rod Mills, Constable and Company Ltd, London, 1957.
- [2] Taggart, A. F.: Handbook of Mineral Dressing, New York, 1964.
- [3] Perry, R. H.; Chilton, C. H.: Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw Hill Kogakusha Ltd, 1973.
- [4] Meloy, T. P.; Crabtree, B.: Dechema Monographien, Band 57, Frankfurt, 1967.
- [5] Crowley, J. M.: Powder Technology 15 (1976) p. 133.
- [6] Pietsch, W.: Dechema Monographien, Band 69, Frankfurt 1972. p. 751.
- [7] Kaisar, M. Hanna: Powder Technology 17 (1977) p. 19.
- [8] Maier, H.: Aufbereitungs-Technik, 1965. p. 1.
- [9] Korn, M. és társai: Aufbereitungs-Technik, 1970. p. 713.
- [10] Harris, C. C. és társai: Powder Technology 9 (1974) p. 141.
- [11] Ryncarz, A.; Laskowski J.: Powder Technology 18 (1977) p. 179.
- [12] Kelsall, D. F. és társai: Powder Technology 1. (1967/68) p. 291. 2. (1968/69) p. 162. 3. (1969/70) p. 170.

Verdes Sándor: A pép konzisztenciájának befolyása az őrlőmalmok meghajtási energiaigényére

A finomkerámiai üzemekben is célszerű az őrlés energiaigényét tanulmányozni. Az eredmények mindenütt felhasználhatók, ahol nedves őrlést alkalmaznak.

Előjáróban szükséges a pép konzisztenciájának értelmezése. Konzisztencia alatt a szilárd és a folyadék alkotók viszonya értendő. Az irodalom többféle megfogalmazást használ a konzisztencia megadására. A szóba jöhető megfogalmazások értékelése után az

$$U = \frac{V_s}{V_s + V_1}$$

definíció bizonyult a legalkalmasabbnak (V_s -szilárd rész térfogata; V_1 -a folyadék térfogata). Az irodalmi adatok e képlet alapján összehasonlíthatónak bizonyultak.

A meghajtás energiaigényének vizsgálata laboratóriumi modellmalmon történt. A kísérleti eredmények értékeléséhez dimenzióanalízis kerül felhasználásra.

Вердеу, Ш.: Влияние консистенции паст на расход энергии приводом мельниц

Целесообразным является изучение энергетических сторон помола на предприятиях тонкокерамической промышленности. Полученные при этом результаты могут быть использованы во всех случаях, где применяется мокрый помол.

Прежде всего необходимо выяснить смысл понятия консистенция пасты. Под консистенцией понимается соотношение твердого и жидкого компонента. В литературе применяется большое количество различных определений понятия консистенция. На основании анализа этих определений автор приходит к выводу, что наиболее пригодным является понятие, согласно которому:

$$U = \frac{V_s}{V_s + V_1}$$

где: V_s объем твердого компонента; V_1 объем жидкости.

Литературные данные могут хорошо сравниваться на основе вышеприведенного уравнения.

Измерение энергии измельчения было порведено на лабораторной мельнице. Оценка экспериментальных данных проводилась с помощью димензионального анализа.

Verdes, Sándor: Der Einfluß der Breikonsistenz auf den Antriebsenergiebedarf der Mahlmühlen

Es ist angezeigt, den Energiebedarf des Mahlprozesses in den feinkeramischen Betrieben zu untersuchen. Die Ergebnisse können überall nutzbar gemacht werden, wo Naßmahlung angewandt wird. Unter Breikonsistenz ist das Verhältnis zwischen den festen und flüssigen Komponenten zu verstehen. In der Fachliteratur wird die Konsistenz unterschiedlich definiert. Nach deren Wertung erwies sich die Definition

$$U = \frac{V_s}{V_s + V_l}$$

am besten geeignet (V_s — Volumen der festen Komponenten; V_l — Volumen der Flüssigkeit). Aufgrund der Gleichung konnten die Daten der Literatur verglichen werden. Die Untersuchung des Antriebsenergiebedarfes wurde an Labormodellmühlen durchgeführt. Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurde die Dimensionsanalyse angewandt.

Verdes, Sándor: Effect of Paste Consistency on Energy Demand of Wet Ball Milling

Energy demand of wet ball milling in the ceramic white-ware industry was studied in function of paste consistency. Consistency is defined as the ratio of solids volume to the overall volume. Literature data are compared on this basis. Energy demands were studied on a laboratory scale model mill and results evaluated by dimensional analysis.

„TECNARGILLA 1980” kiállítás

1980. októberében Riminiben rendezték meg a „TECNARGILLA” nemzetközi agyag- és kerámiaipari gépek és technológiák témakörű kiállítást.

Bár rövid idő telt el azóta, az eseményt máris értékelhetjük és rámutathatunk néhány olyan szempontra, amelyek nemcsak a lezajlott kiállításra vonatkoznak, hanem arra az öt évre is, amely alatt a TECNARGILLA világszínvonalra emelkedett.

TECNARGILLA 1980

Az 1980-as kiállításnak 15 817 látogatója volt, 2107-tel több, mint az előző évben rendezetté (15,4% növekedés).

A látogatók közül 7257 külföldi volt (6750 az 1979-es kiállításnak), főleg spanyol (373), német (259), jugoszláv (203), francia (96) és portugál (92). Két Európán kívüli országból is voltak látogatók, brazilok és japánok.

Ezek a számok bizonyítják, hogy a Riminiben megrendezett vásár a kerámia- és agyagipar területén nemzetközi fórummá vált és ezt a helyzetét még azokban az években is megtartotta, amikor a TECNARGILLA mellett egyéb, hasonló jellegű kiállításokat is rendeztek, mint 1980-ban az INTERCERAMIX, vagy 1979-ben a CERAMITEC.

Állandó növekedés az évek során

Ha megvizsgáljuk a TECNARGILLA előző kiállításait jellemző adatokat, világossá válik, hogy az évek múlásával állandóan növekszik a nemzetközi érdeklődés e vásár iránt. Könnyen elhíhetők annak a kiállítónak a szavai, aki megállapította, hogy nem létezik már egyetlen kerámia- és agyagipari szakember sem, aki legalább egyszer ne látogatta volna meg a kiállítást az utóbbi öt évben.

1976 1977 1978 1979 1980

Látogatók	7180	8824	11000	13710	15817
Itáliából	5170	5823	6320	6750	8560
Külföldről	2010	3001	4680	6950	7257

A kiállítás sikerének okai

Két okkal magyarázható az a tény, hogy a TECNARGILLA kiállítás olyan gyorsan világszínvonalra emelkedett:

1. Mindenekelőtt Itáliának a világ kerámiai és gépipari termelésében elfoglalt elsődleges helyzetével

2. Másrészt azzal a ténnyel, hogy a TECNARGILLA képessé vált arra, hogy tökéletes rendezést biztosítson a legkorszerűbb termelést bemutató kiállításnak, ugyanakkor

az ebben az iparágban vezető itáliai és külföldi cégek legteljesebb részvételét megszervezze.

A TECNARGILLA első kiállításán 1976-ban 170 kiállító vett részt 13 500 m² nagyságú területen. Az ezt követő kiállításokon egyre növekedett a kiállítók száma, 1979-ben a résztvevő cégek száma elérte a 270-et, a kiállító terület pedig ekkor már 18 000 m² volt.

1980-ban, az időközben beszerzett új pavilonoknak köszönhetően a kiállítók száma 315-re nőtt és az egész világ ezen iparágbeli legfontosabb cégei képviseltették magukat. Így a kiállítás területe 1980-ra 24 000 m²-re növekedett. A továbbiakban még ennek bővítését is tervezik az igényeknek megfelelően.

A kiállítók elégedettek

Az elmúlt öt év alatt a kiállítás sikerének folytonos növekedése eredményeképpen a kiállítók teljes megelégedésére szerződések kezdeményezése, sőt megkötése is megvalósult. Ennek lehetőségét maguk a kiállítók is kérték. „Iparágunk legfontosabb üzleteit — mondják a kiállítók — a TECNARGILLA-n kötöttük.” A világ téglá-, cserép- és egyéb kerámiaipari termékeket előállító vállalatainak üzemátalakítási és -bővítési igényei a TECNARGILLA kiállításra koncentráltak.

Lapszemle

BETON, Düsseldorf, 1980. 10. sz.
Dartsch, B.: *Családi házak tér-elemekből.* 357–361. old.

A térelemekkel változatos családi és sorházak alakíthatók ki. Az alaplát hossza 2,98, szélessége 5,98, magassága 2,9 m. Az épületek raszterezése 3 m. Az elemek az NSZK-ban szokványos szállítási méreteknek felelnek meg. A házak pincével vagy pince nélkül készülhetnek. A pince térelemes, nagypaneles vagy hagyományos. Épületek alaprajzok, alkalmazási példák.

Gast, R.: *Léggórus-tartalmú betonok.* 367–371. old.

Léggórus-tartalmú fagyálló betonok léggórustartalmának változását vizsgálták a szállítás és a bedolgozás hatására. Módszer a léggórus-tartalom meghatározására a megszilárdult betonban, aminek alapján a frissbeton léggórustartalma is kalkulálható. Laboratóriumi és építéshelyi mérések a frissbeton, a szállított beton, a bedolgozott beton és a megszilárdult beton górustartalmára vonatkozóan.

BRICK AND CLAY RECORD, Chicago, 1980. 176. k. 6. sz.

Jeffers, P. E.: *Új nagy kapacitású, automatizált amerikai téglagyár* 36–40. old.

Az amerikai Merry Co. cég új nagy teljesítményű, hatékonyan automatizált, energiatakarékos téglagyár modelljét dolgozta ki és valósította meg. Az anyagot dezintegrátorban és hengeres törőben aprítják, fűrészporrall összekeverik és nedvesítik. Az agyag-fűrészpórt keverékből sajtolták a nyers téglákat, ezeket automata rakodógép rakja a kemencekocsikra. Automatizált és programozott szárítóban szárítás. Égetés fűrészpóros tüzelésű alagút-kemencében. Automatizált téglák lerakás és csomagolás.

Jeffers, P.E.: *Műgyantakötésű tűzállóanyagok.* 46–48. old.

Az energiaárak ugrásszerű emelkedése miatt az amerikai Harbison-Walker Refractories cég kifejlesztette az égetés nélküli, különleges műanyagkötésű szén-magnezit tűzálló

téglákat. Az új tűzálló téglák 20% szén-tartalmú szerves kötőanyag mellett. Műszaki előnyei az égetett téglákkal szemben, jobb oxidációs ellenállóképesség, kopásállóság és nagyobb hővezetőképesség. A folyékony műgyantát grafittal és kalcinált magnézittal keverik. A keverékből téglákat préselnek, amelyeket csak szárítanak.

CEMENTO HORMIGON, Barcelona, 1980. 563. sz.

LLovet, P.P.: *Nyugat-európa cementiparának fejlődése 1979-ben.* 845–893. old.

Nyugat-Európa cementipara 1979-ben 210 millió t cementet termelt. Az egyes országok, Olaszország, Ausztria, NSZK, Franciaország, Spanyolország, Anglia, Törökország, Görögország, Belgium, Hollandia, Portugália, Svájc, Svédország, Norvégia, Dánia, Írország, Finnország, Luxemburg és Izland cementiparát jellemző adatok, az egyes országok cementtermelésének, az egy főre jutó fogyasztásának, az export-import alakulásának, a gyárak számának, a felhasználás szerkezeti megoszlásának összefoglalása.

A szén őrlés legújabb fejlesztései a francia cementiparban. 915–923. old.

Az energiahordozók világszerte miatt Franciaország az ipar számos területén fokozottan áttér a szén alkalmazására, így a cementiparban is. A cementiparban új energia politikát vezettek be, három év alatt a szén felhasználás hatszorosára növekedett. A cementiparban a széntüzelés bevezetésének vannak nehézségei, előkészítése, őrlés, szárítás, hamu és környezetvédelem.

Több francia cementgyárban szénőrlésre a gazdaságos E malmot alkalmazzák. A malm főbb jellemzői, méretek, golyók száma, energia felhasználás.

GLASS, Redhill, 1980. 10. sz.

Garrone, A.F. – Nogar, J.H.: *Üvegipari nyersanyag keverőüzem ter-*

vezése és összeegyeztetése az üveggyár követelményeivel. 355–359. old.

Az üvegipari keverőüzem előre meghatározott összetételű üvegipari nyersanyagkeveréket állít elő az üvegolvasztó kemence kiszolgálására. A keverőház funkciói, üveghulladék őrlés és tárolás, nyersanyagok fogadása és tárolása, nyersanyagkeverék alkotórészeinek mérése, keverése és adagolása az üvegolvasztó kemencébe. A keverőház üzemeltetésének és szabályozásának az üzem nagyságától függő tervezési lehetőségei, kézi-, fél-automatikus-, automatikus és számítógépes szabályozás. A tervezés üveggyári követelményei.

Moser, H.: *Üveggyárakban a meleg üveghulladék eltávolítása.* 365–366. old.

Üveggyárakban a meleg üveghulladék a termelő vonal alatt elhelyezkedő vízzel telt tartályokba vagy konténerekbe hullik és innen távolítják el gépi erővel az összegyűlt nagy mennyiségű hulladékot. A meleg üveghulladék eltávolítás jelenlegi rendszere kényelmetlen és munkaigényes. A Zippe cég a meleg üveghulladék folyamatos eltávolítására egy teljesen automatizált rendszert tervezett. A rendszer fő része egy kopásálló, lánchajtású kaparószalag, amely a vízbe hulló meleg hulladékot folyamatosan eltávolítja.

THE GLASS INDUSTRY, New York, 1980. 7. sz.

Ottosan, A.: *Üvegipari hevítő kemencék alkalmazása és tervezése.* 20–22, 30. old.

Üvegipari hevítő kemencéket alkalmaznak a préseléssel vagy fűvással előállított üvegtárgyak további formázására vagy tűzi fényesítésére. A hevítő kemencékben két lángtípust használnak, a fényes és a nem fényes lángot. A legjobb tűzi polírozás a fényes lánggal érhető el. Kéntartalmú tüzelőanyag alkalmazása üveghibákat okoz. A lefelé fűvő- és felfelé fűvő hevítő kemence tervezési elvei, a kemence felépítése, előnyei és hátrányai

L'INDUSTRIE CERAMIQUE,
Párizs, 1980, 737. sz.

Reinert, N.: *A szén, energiaforrás a krízis ellen. Forgókemencék példája.* 174–176. old.

Összefoglaló, a gazdaságossági okokból előtérbe került szén, ill. egyes tüzelés egyes fázisairól (előkészítés, őrlés, szállítás, adagolás, tárolás stb.) az aprítás, szárítás, adagolás, nedvesség és illóanyag tartalom optimális feltételeiről, biztonsági szabályokról. Korszerű közvetett, ill. közvetlen tüzelőrendszerek, 80 t/óra teljesítményű szénőrlő-szárító-berendezés és porszénű fűtőolaj égők sematikus ábrái.

Pels-Leusden, C. O.: *Energiamegtakarítás szárításnál és égetésnél. Folytatás.* 182–185. old.

A folyóirat előző számában közölt cikk folytatásaként, az energiamegtakarítás optimalizálásának lehetőségeit (állandó ellenőrző, összehasonlító mérések; szabályozás; berendezések; technológiák korszerűsítő módosítása; javítások; tüzelőanyagok égethető hulladékkal való helyettesítése stb.) 5 lépcsőben, sematikus ábrán, az összehasonlító mérések tapasztalatait, táblázatban, a folyamatok és tett intézkedések függvényében, gazdaságosság szempontjából értékelik, és azokat pozitív hatásúaknak minősítik.

Ouldtata, K.: *Napenergiával működő alagút-szárító terve.* 188–191. old.

A világ energiaszükségleténél másodpercenként 24 ezerszer nagyobb energiamentyiséget szolgáltató nap – napenergia-forrás – kerámiai-ipari (szárítás, üzem fűtése) felhasználásának, külföldön megvalósított berendezéseinek elvét, részét (napsugár befogó, abszorbens, hőszivattyú, kalóriahordozó stb.) működését, előnyeit, (zárt folyamat, gyors keringés, hőleadás stb.) számadatokkal sematikus ábrákkal, Mollier diagramokkal ismertetik. Továbbfejlesztési lehetőség hővisszanyerők beépítése.

KUNSTSTOFFE IM BAU, München,
1980. 3. sz.

Brass, H.-Lüke, J.: *Nagy felületű hajlékony hőcserélős energiatető.* 120–123. old.

PVC-vel bevont polieszter-szövetből készített hajlékony tetőabszorber. Fagyálló hőközlő folyadék. Hőszivattyú elvén működő hőátalakító. Alacsony hőmérsékletű fűtőrendszer. A hőabszorberben cirkuláló hőközlő folyadék hőmérséklete alacsonyabb, mint a külső hőmérséklet, így a napenergia mellett a levegő és a különböző vizek hőenergiáját is hasznosítja.

PIT AND QUARRY, Chicago, 1980.
73. k. 1. sz.

Herod, S.: *Akna kemencével növelik a Paul Lime cég kapacitását.* 57–59. old.

1979. augusztusában lépett üzembe az Észak-Amerikában egyedülálló kétaknás, Schmid-Hofer kemence, amelynek napi teljesítménye 400 t. A Maerz típusú kemence mellett főleg energiagazdálkodási megfontolásból döntöttek. Az alacsony tüzelőanyag felhasználáshoz jó végeredmény-minőség párosul. A rendszer flexibilitása is egyik fő erénye. A kemence teljesítmény és a feladott kőméret menetközben csökkenthető, anélkül, hogy a hőfelhasználásban és termékminőségben romlást idézne elő. Gáz- és olajtüzelésű. 1982-től szénttüzelést irányoztak elő.

Levine, S.: *A kelet-oregoni cementgyár növeli az északnyugati terület cement-ellátását.* 68–74. old.

Az oregon Portland Cement társaság 1500 t napi teljesítményű üzeme az első száraz eljárású gyár a Csendes-óceáni területen. A forgókemencét az F.L. Smidth cég szállította, UNAX bolygóhűtővel. A kemence szénttüzelésű. A szénelőkészítés FLS TIRAX, légárammalomban történik. A mészkőbánya magas frontjának stabilizálása érdekében 13 tereplépcsőt alakítottak ki. A mészkövet két fokozatban, az anyaggalát egy fokozatban a bányában törlik. A nyersliszt elemzés Siemens röntgen-analizátorral történik.

Levine, S.: *Bitumenes szénrel fűtik a nedves és száraz eljárású kemencét a South Dakota Cement Társaság üzemében.* 87–90. old.

A South Dakota Cement Társaság egy 1650 t napi teljesítményű száraz eljárású kemencéjével megkét-szerezte teljesítményét. 3 nedves

és egy száraz eljárású kemence együttes teljesítménye egy millió tonna cement évente. A nedves kemencék 1537, a száraz kemence 822 kcal/kg klinker hőfelhasználással üzemelnek. A kemencékhez évente 350 000 t szenet használnak fel. Az új száraz eljárású vonal fő berendezéseit a Fuller cég szállította. A száraz eljárású kemence nyersliszt őrlését 3300 t/nap teljesítményű Loesche malom biztosítja.

Phillips, N.D. – Brumagin, W. Ch.: *Szövetszűrők a cementiparban.* 94–96. old.

A portalanítókat a cementiparban 20 éve alkalmazzák. A portalanító berendezések beszerzésének két alapvető indítókva van: 1. anyagvisszanyerés, 2. a levegőbe kerülő por mennyiségének csökkentése, amely csökkenti a takarítási költséget és növeli a berendezések kopóalkatrészeinek élettartamát. A száraz és nedves eljárás más-más portalanítást igényel. Szövetszűrők kielégítik az emisszióra előírt értékeket, megfelelően kiválasztott szűrőszövet esetén. A száraz eljárás 8 alaplévelete, amely portalanítást igényel.

Több meszet állítanak elő Délnyugat-Amerikában. 96–98. old.

A 300 t/nap teljesítményű kemence mellé 500 t/nap teljesítményű forgókemencét építettek. A kemencére az anyagot elektronikus mérleggel ellátott, változtatható sebességű szalag adja fel. Az új kemencét az Allis-Chalmers cég szállította. A két kemence porszéntüzelésű. Mindkét kemencéhez egy-egy szénőrlő malom tartozik. Az egyik kemencéhez Ducon nedves porleválasztó, a másikhoz két Ducon ciklon és nedves porleválasztó tartozik. A kő előtörését kalapácsos törő végzi.

Levine, S.: *A Portland Cement Társaság harmadik nedves eljárású kemencéjével a Salt Lake City piacára több cementet biztosított.* 98–102. old.

1979-ben helyezték üzembe a harmadik nedves eljárású kemencét, amelynek napi teljesítménye 500 tonna. Két mészkőbánya látja el az üzemet. Mindkettőben kétfokozatú törést alkalmaznak. A nyersiszapot ötféle anyagból állítják elő, három különféle tisztaságú mészkő-

ből, salakból és homokból. Egy nyersmalom, Allis-Chalmers-féle 3 keverőkád. Az új kemencéhez Wheelabrator Frye rendszerű, 7 kamrás zsákszűrőt építettek. A kemencék széntüzelésűek. A szénőrlés Raymond malomban történik.

ZEMENT-KALK-GIPS, Wiesbaden, 1980. 9. sz.

Hallich, K.: *A cement tapadási hajlamának meghatározása a silóban.* 443–445. old.

Laboratóriumi készülék a tapadási hajlam meghatározására. A készülék működési elve és használata. A hőmérséklet, idő, kéntrioxid-tartalom, anhidrit-gipsz arány, szemcsefinomság, gipszvíztelenítés, szabad mész adagolás hatása. A tapadás elkerülését célzó intézkedések. Javaslatok a tárolás körülményeire és az összetételre.

Kuhlmann, K. – Ellerbrock, H. G.: *A cement folyási tulajdonságainak változása a tárolás folyamán.* 435–442. old.

A nedvességtartalom hatása a folyási tulajdonságokra. Modellsiló kísérletek. Fűtött falú siló. A cement gipsztartalmából víz szabadul fel, a hűtött siló magon feltapad a cement. 80 °C-ig a víztartalom nem emelkedik jelentősen. Magasabb hőmérsékleten 6-8-szorosra növekedhet. A gipszet részben vagy teljesen anhidritre cserélve javulnak a folyási tulajdonságok.

Zisselmar, R.: *Közvetlen és közvetett ciklonos hűtésű körfolyamatos cementőrölő berendezések számolási képletei.* 456–464. old.

A ciklonos osztályozó anyag és energiamérlegének számítása különböző hűtőrendszerek esetében. A közvetett úton leadott hőmennyiség számítása. A késztermék hőmérsékletének számítása közvetett, közvetlen és kombinált hűtés alkalmazásakor. A számítási képletek levezetése, gyakorlati alkalmazásuk, számítási példák.

Ellenmann, P. – Nielsen, P. W.: *Új eljárás forgókemencék deformációjának megszüntetésére.* 476–479. old.

Az eddig alkalmazott eljárások hátrányai. Az új módszer nem jár

termelési kieséssel. A deformálódott részeket különböző vastagságú külső hőszigeteléssel látják el, így hoznak létre a palástban hőmérséklet különbségeket, amelyeknek hatására a torzulások kiegyenlíthetők. A módszer előkészítése, kivitelezése, gyakorlati eredménye.

SZTROITELNI MATERIALI I SZILIKATNA PROMISLENOSZT, Szófia, 1980., 9. sz.

Jordanova, M. – Petkov, P.: *Üvegkerámiai bevonatok fémalkatrészekre.* 22–24. old.

Fémalkatrészek kopásálló, kompozíciós meghatározott üveg és szilárd kopásálló komponens alapú bevonatainak kutatása. A kompozíciós keverékek összetétele, alapvető fizikai-mechanikai tulajdonságai. 50–100 mikrométer vastagságú üvegkerámiai bevonatok kiváló keménységgel, simasággal és kopásállósággal rendelkeznek. Az alkatrész munkaszére felvitt ilyen bevonat többszörösen növeli az élettartamot.

SPRECHSAAL, Coburg, 1980., 9. sz.

Mackedanz, J.: *Soványító és pórusképző adalékok hatása a téglá tulajdonságaira.* 658–662. old.

Homok, fűrészpör, habosított polisztírol gyöngy, papírízap hatása a száradási-, égetési zsugorodásra, a késztermék térfogatsúlyára, nyomószilárdságára. Zsugorodási anizotropia. Az adalékok a homok kivételével csökkentik a nyomószilárdságot és térfogatsúlyt. A formázás módja jobban befolyásolja a száradási zsugorodást mint az adalék típusa.

Koltermann, M.: *A tűzállóanyag ipar helyzete 1980-ban.* 663–669. old.

A tűzállóanyagok termelési adatai, és a termékek megoszlása iparáganként a különböző országokban. A minősítés és osztályozás elve. Üzleti kilátások. Energiamegtakarítás tűzállóanyagokkal. Az egyes tűzállóanyagok előállításához szükséges energia. A nyersanyag előfordulások megoszlása a Földön. A jövő kilátásai.

QUARRY MANAGEMENT AND PRODUCTS, London, 1980., 7. sz.

Faulkner, I. A.: *Közútszás kőbányában. Az alkalmazott zúzógépek és gyakorlatok áttekintése.* 159–168. old.

A kőbányában végzett közútszás fejlődésének áttekintése. Önjáró vagy gördülő (mobil) zúzóberendezések tervezési szempontjai. Tipikus mobil és szétszedhető (áttelepíthető) törők elvi vonalas vázlata. A törőket kiszolgáló – adagoló tartály vagy bunker, adagolók, idegen anyagot vagy méreten felüli részeket leválasztó segédberendezések stb. – berendezések tervezési követelményei. Aprító gépek. Mobil törők. Önjáró, gumiabroncsokon gördülő zúzó berendezések erős igénybevételre tervezett feladó szalaggal vagy „lépegető” törő csuklós konvejjel stb. A fejtési technológiák kiválasztása a jövesztési, a szállítási és a zúzási eljárások figyelembevételével.

Ír Köztársaság legnagyobb kőbányája és köfeldolgozó telepe. 182–184. o.

A Cement-Roadstone csoport ellenőrzése alá tartozik az ország déli peremén fekvő Arklow-i kőbányaüzem, amely a maga nemében a legnagyobb, és Dublin zúzottkőigényét hivatott kielégíteni. Az Arklow-i kőbánya geológiai leírása, a bányafalak művelési technológiája, a rakodó és szállító célgépek típusai és teljesítményadatai. A köfeldolgozó telep műszaki leírása. A jövesztett kő elsődleges és másodlagos zúzása, valamint a termékek osztályozása és tárolása. Az elsődleges zúzást 1000 t/h teljesítményű Allis-Chalmers 42–68 típusú kúpos törő, míg a másodlagos törést 600 t/h teljesítményű Allis-Chalmers Hydrocone törő végzi.

Mortimer, G.: *Az adalékanyagipar várható helyzete Nagy Britanniában az 1980-as években.* 242–247. old.

Az 1970-es években az adalékanyagiparban a kezdeti növekedés 9% volt, majd 5%-ra csökkent. Az elmúlt évtizedben a teljes adalékanyagfelhasználás 250 millió tonna volt. A 80-as években várható követelmények és a kereslet alakulása. A kő- és kavicsipar nyersanyagforrásai, tartalékai és területi megoszlásuk. A várható műszaki

fejlődések értékelése. A munkaerő-helyzet. Az iparág szerkezete. Az iparágon belüli és iparágak közötti együttműködés lehetőségei.

Gordon, P. — Helyes, A. J. — Marker, B.R.: *Adalékanyag-közetek Angliában 1977-ben végzett felmérés eredményei.* 259 — 261. old.

1978. január 1-én rendelkezésre álló források: 1. jelenleg (1977-ben) művelt lelőhelyek 2. olyan lelőhelyek, amelyeket a jövőben valószínűleg kitermelni fognak. A termelés és felhasználás alakulása 1978. január 1-én még rendelkezésre állott, kitermelhető ásványvagyon (homok és kavics, keménykő) mennyiségi megoszlása lelőhelyek között. Homokból és kavicsból kb. 1027 millió tonna becsült készletet mutattak ki. A kemény kőzetekre vonatkozó adatok nem állnak rendelkezésre. Az adalékanyagok iránti kereslet elméleti meghatározása.

ZEMENT-KALK-GIPS, Wiesbaden, 1980, 10. sz.

Lind-Nielsen, B. — Fenger, J. — Toborg, J.: *Mészégetés lebegtető eljárással.* 493 — 497. old.

F. L. Schmidt-féle cementipari előkalcinátor továbbfejlesztése mészégetésre. Ciklonos előmelegítőtől,

lebegtető kalcinátorból, leválasztó ciklonból és ciklonos hűtőtől áll. A kísérleti berendezésen különböző mézsköveket égettek porszén és olajtüzeléssel. A szemcseméretnek 2 mm alatt kell lennie. Az égetett mész nagyreaktivitású, égetési vesztesége kicsi. A berendezés gazdaságosabb a forgókemencénél.

Klenner, J. — Meintrup, K. — Rother, W.: *Hidraulikus mész égetése lebegtető kalcinátorban.* p. 498 — 503.

Kedvező félüzemi tapasztalatok után ipari méretű hidraulikus mészégetés. Preopol kalcináló rendszer, amely Dopol előmelegítőtől és Preopol lebegtető kalcinálóból áll. A hűtés integrált hűtő ciklonban és lebegőágyas hűtőben. A hőkihasználás jobb mint a forgókemencében. A termék minősége megfelel a szabvány követelményeinek. Üzemi tapasztalatok.

Gebica, M.: *A különböző befolyásoló tényezők és eljárások jelentősége a jelenkori mészégetésnél.* 508 — 514. old.

A nyersanyag tulajdonságainak hatása. Szennyeződések, kén tartalom, a mész kő szemcsemérete. Az égetés egyenletessége és az égetési fok hatása. A mész kő típusa és a szemcseméret közötti összefüggés. Fűtőanyagok és hőigény. Az égetési eljárások összehasonlítása.

Kemencetípusok. A kemencék mérete. Beruházási és üzemeltetési költségek.

Plave, M.: *A gyorségetés hatása a mész tulajdonságaira.* 535 — 538. old.

A cementhez hasonlóan gyors kalcinálással égették a mész kővet. A kalcinálási idő 2 — 10 s, égetési hőmérséklet 1100 — 1350 °C. A kalcinálás teljes mértékben lejátszódott, de a kalciumoxid oltás után kevésbé volt plasztikus. Raszter-elektromikroszkópos és infravörös vizsgálatok azt mutatták, hogy a kalciumoxid megtartotta az eredeti kalcit szerkezetet. Utólagos 1100 °C-os kezeléssel megbontható a szerkezet.

Quincke, J. K.: *Energiafelhasználás és energiamegtakarítás a mészhomokkő iparban.* 539 — 542. old.

A Statisztikai Hivatal adatainak felülvizsgálata az NSZK-ban. A termelés 1978-ban 1977-hez képest 3,7%-kal növekedett, az energiafelhasználás 7,1%-kal csökkent. Fajlagosan 10% az energiafelhasználás csökkenése. Hőmérlegek a mészhomokkőgyártásánál. Az energiahordozók fajtankénti megoszlása. A mészipar energiafelhasználása az NSZK-ban. Termelési adatok.

A szerkesztésért felel:

Dr. Székely Ádám

Szerkesztőség:

Budapest VI., Anker köz 1 – 3. 1368

Telefon: 226 – 497

Felelős kiadó:

Siklósi Norbert

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat. Budapest VII., Lenin krt. 9 – 11. 1073

Telefon: 221 – 285. Levélcím: Postafiók 223. 1906

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivataloknál, és a Posta Központi Hírlap Irodánál (Budapest, V., József nádor tér 1. 1900) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 25 – 96162 pénzforgalmi jelzőszámára. Előfizetési díj: negyedévre 57, – Ft, félévre 114, – Ft, egyes szám ára 19, – Ft.

Megjelenik havonként

81/789. Franklin Nyomda, Budapest

Felelős vezető: Mátyás Miklós igazgató

INDEX: 25250

HU ISSN 0013 – 970 X

Új importpótló anyag a

KORROFLEX

cső- és mélyépítési szigetelőrendszer

A Korroflex fekete színű, polipropilén szövetvázú ásványolaj származékokat és adalékokat tartalmazó, plasztikus, kissé öntapadó, ill. bitumenálló PVC-vel társított szigetelőlemez, amely alapozóival és kiegészítő anyagaival alkalmas különféle cső- és mélyépítési szigetelések elkészítésére.

Alkalmazási terület

Különböző átmérőjű csövek kézi és gépi szigetelése, korrózió és elektromos átütés ellen. Függőleges és vízszintes mélyépítési szigetelések készítésére, mind talajnedvesség, mind talaj, ill. üzemi víznyomás ellen.

A szigetelőrendszer anyagai

Csőszigetelés esetén

- KORROFLEX A (alapozó)
- KORROFLEX N (normál lemez)
- KORROFELEX T (társított lemez)

Mélyépítési szigetelések esetén

- KORROFLEX A (alapozó)
- KORROFLEX R (ragasztó)
- KORROFLEX K (kiegyenlítő)
- KORROFLEX N (normál lemez)
- KORROFLEX T (társított lemez)

Gyártja

KEMIKÁL Építőanyagipari Vállalat
Újkígyósi Szigetelőlemez Gyára



Megrendelhető

A gyártóműnél, vagy a KEMIKÁL Építőanyagipari Vállalat
Értékesítési Osztályán
Budapest VII., Kazinczy u. 10.
telefon: 221-608 vagy 414-477