

302 935



ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari
Tudományos Egyesület
folyóirata

5

XXXIV. ÉVFOLYAM
BUDAPEST, 1982. MÁJUS
ÉPÍTŐ 34 (5) 161—200 (1982)

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

Szerkesztőbizottság:

elnöke:

Dr. Talabér József

felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

tagjai:

Dr. Bálint Pál

Dr. Beke Béla

Bretz Gyula Károly

Csáktornyai Béla

Dr. Csizi Béla

Dr. Grofcsik Elemér

Hajnal Lajos

Dr. Jilek József

Dr. Kolostori János

Dr. Kovács Róbert

Lenkei György

Riesz Lajos

Száder Rudolf

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

Dr. Tóth Kálmán

Dr. Träger Tamás

Vajda László

TARTALOM

<i>Juhász A. Zoltán:</i> Szilikátok vízgőz adszorpciós tenziógörbéi.....	161
<i>Sahini, M. — Zaharescu, M. — Constantinescu, L. — Barbulescu, E. — Jitianu, G.:</i> Üvegek felületi szerkezetének és kémiai stabilitásának összefüggése.....	170
<i>Zhu Pei-nan — Yu Li-wen — Zhang Qun-Ling — Mi Wang-zhao — Chang Ping — Lin Jing-wei:</i> Gránitmeddők alkalmazása üvegipari célokra.....	174
<i>Bakonyi Zoltán:</i> Az üvegolvasztó kádkemencékben fellépő hőveszteségek csökkentése a szigetelés tökéletesítésével.....	179
<i>Danjusevskij, V. Sz. — Dzsabarov, K. A.:</i> A kötőanyag mikrostruktúrája 22 — 300 °C között végbemenő szilárduláskor.....	183
<i>Kertész Pál:</i> Kőzetek konzerválása.....	188
<i>Udvardy János:</i> Folyami kavics és homok halmazsűrűségét befolyásoló tényezők elemzése.....	192
<i>Traxler, J.:</i> Az egyes technológiai paraméterek hisztogramjainak és korrelációjának alkalmazása a téglanyersanyagok értékeléséhez.....	197
<i>V. V. Vjimasov</i> 1931 — 1982.....	169
Könyvismertetés.....	187, 191
Lapszemle.....	200
Egyesületi élet.....	BIII

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Юхас, А. З.:</i> Кривые адсорбции паров водяного пара силикатами.....	161
<i>Сахини, М. — Захареску, М. — Констанеску, Л. — Бербулеску, Е. — Итнай, Г.:</i> Зависимость между поверхностной структурой и химической стабильностью в некоторых многокомпонентных стеклах.....	170
<i>Жу Пей-нан-Ю Ли-вен-Жанг Кун-линг-Ми Ванг-жао-Чань Пинь-Лю Инг-вей:</i> Применение отходов гранитных пород для стекольной промышленности.....	174
<i>Баконы, З.:</i> Снижение тепловых потерь в ваннах стекловаренных печей печах ТЧНСРАМА с помощью улучшения их изоляции.....	179
<i>Данюшевский, В. С. — Джабаров, К. А.:</i> Микроструктура вяжущих веществ при температурах твердения 22—300 °C.....	183
<i>Кертес, П.:</i> Консервация строительных камней.....	188
<i>Удварди, Я.:</i> Анализ факторов, влияющих на плотность речного гравия и песка.....	192
<i>Тракслер, Я.:</i> Применение гистограмм и корреляция некоторых технологических параметров при оценке сырьевых материалов для кирпича.....	197

INHALT

<i>Juhász A. Zoltán:</i> Wasserdampfadsorptions-Tensionskurven von Silikaten.....	161
<i>Sahini, M. — Zaharescu, M. — Constantinescu, L. — Barbulescu, E. — Jitianu, G.:</i> Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur und der chemischen Stabilität einiger Gläser von mehreren Komponenten.....	170
<i>Zhu Pei-nan — Yu Li-wen — Zhang Qun-ling — Mi Wang-zhao — Chang Ping — Liu Jing-wei:</i> Verwendung von Granitabgänge in der Glasindustrie.....	174
<i>Bakonyi, Zoltán:</i> Verminderung der in den Glasschmelzwannen auftretenden Wärmeverluste mit der Verbesserung der Wärmedämmung.....	179
<i>Danjusevskij, V. Sz. — Dzsabarov, K. A.:</i> Die Mikrostruktur von Bindemitteln bei der Erhärtung im Temperaturbereich 22 — 300 °C.....	183
<i>Kertész, Pál:</i> Konservierung der Bausteine.....	188
<i>Udvardy, János:</i> Analyse der die Schüttdichte bestimmenden Faktoren bei Fluss-Sand und Schotter.....	192
<i>Traxler, J.:</i> Verwendung von Histogrammen und Korrelation technologischer Parameter bei der Wertung der Ziegelrohstoffe.....	197

CONTENTS

<i>Juhász A. Zoltán:</i> Water Adsorption Tension Curves of Silicates.....	161
<i>Sahini, Marina — Zaharescu, Maria — Constantinescu, L. — Barbulescu, Eva — Jitianu, Georgeta:</i> Relation between Surface Structure of some Multicomponent Glasses and their Chemical Stability.....	170
<i>Zhu Pei-nan — Yu Li-wen — Zhang Qun-Ling — Mi Wang-zhao — Chang Ping — Liu Jing-wei:</i> Utilisation of Granite Tailings in the Glass Industry.....	174
<i>Bakonyi, Zoltán:</i> Reduction of Heat Losses in Glassmelting Kilns by Improved Insulation.....	179
<i>Danyusheskii, V. S. — Dzhabarov, K. A.:</i> Mikrostruktur of Binders during Hardening at 22 — 300 °C.....	183
<i>Kertész, Pál:</i> Conservation of Building Stones.....	188
<i>Udvardy, János:</i> Factors Influencing Aggregate Bulk Density of Gravel and Sand.....	192
<i>Traxler, J.:</i> The Evaluation of Raw Materials for the Brick Industry by the Parameter Hystograms and their Correlations.....	197

Szilikátok vízgőz adszorpciós tenziógörbéi

JUHÁSZ A. ZOLTÁN

Budapesti Műszaki Egyetem, Építőanyagok Tanszék

A víz adszorpciója a természetes és mesterséges szilikátok egyik legfontosabb felületi jelensége. A szilikátok gyártása, tárolása, felhasználása, igénybevétele során valamilyen módon mindig kölcsönhatás alakulhat ki a jelenlevő vízzel, a vízadszorpció pedig rendszerint a szilárdság, képlékenység, elektromos- és hővezetési tulajdonságok, stb. változását idézi elő. A vízadszorpciós egyensúlyok eme gyakorlati jelentősége mellett azonban az egyensúlyok ismerete elméleti szempontból is fontos, mivel az egyensúlyok alapján következtetni tudunk pl. az abban résztvevő szilikátok struktúrájának és felületi tulajdonságainak néhány alapvető vonására is.

A vízgőzadszorpciós egyensúlyokat legtöbbször a kísérleti adszorpciós izotermák, ritkábban az izosztérák, ill. izobárok segítségével vizsgálják [1]. Ezek a kísérleti görbék olyan „tisztá” rendszerekre vonatkoznak, melyek előzetesen evakuált adszorbensből és idegen gázt nem tartalmazó vízgőzből állnak. Némileg különböznek azonban az így kialakult egyensúlyok a levegő jelenlétében beálló egyensúlyoktól, mivel utóbbi esetben az adszorpciós egyensúly kialakulásában elvileg valamennyi jelenlevő gáz is résztvesz. Az eltérés nem nagy, hiszen a többnyire poláris felületű szilikátokon a dipólus jellegű vízmolekulák igen jól adszorbeálódnak, kiszorítva a nitrogén, oxigén, stb. molekulákat. Az egyensúly kialakulásának sebességét azonban az idegen gázok mindig jelentős mértékben csökkentik [2].

Az alábbi tanulmány szilikátok levegő jelenlétében kialakult vízgőzadszorpciós egyensúlyainak vizsgálati módszerével foglalkozik. Az izoterm körülmények között felvett kísérleti görbéin-

ket „adszorpciós tenziógörbének” neveztük el, megkülönböztetésül a „tisztá” adszorpciós izotermáktól, melyeket ideális, vagy legalábbis szigorított kísérleti feltételek mellett határoznak meg. Ha kiindulunk abból, hogy a „tenzió” a folyadékfelszín feletti egyensúlyi gőznyomást jelenti — mely nemcsak a hőmérséklettől és összenyomástól, hanem a folyadékfelszín görbületi sugarától, valamint a folyadékban oldott idegen anyagoktól is függ — az adszorpcióval kapcsolatos gőznyomásváltozás kialakulásának ábrájára a „tenziógörbe” kifejezés használatát indokoltnak tartjuk.

Az adszorpciós tenziógörbék értékelésére vonatkozóan leegyszerűsített számítási módszert dolgoztunk ki. Az értékelés alapját az adszorpciós potenciálgörbék képezik.

1. A tenziógörbék, mint adszorpciós izotermák

Vizsgált anyagaink vízgőzadszorpciós tenziógörbéi — formailag — a BDDT-féle osztályozás szerint [3] II. típusú adszorpciós izotermák, tehát inflexiós ponttal rendelkező görbék (1. ábra). Az ilyen görbék értelmezésénél általában feltételezik, hogy az izoterma bal oldali (tehát kis gőznyomás-tartományba) eső részén főleg fizikai adszorpció, jobb oldali részén pedig főleg kapillár-kondenzáció megy végbe [4].

Az izoterma teljes tartományában az egyensúlyi gőznyomás kisebb, mint a síkfelületű tiszta víz gőznyomása a kísérleti hőmérsékleten. Úgy is mondhatjuk, hogy az ilyen egyensúlyokban a vízmolekulák az adszorbenshez nagyobb erővel

kapcsolódnak, mint egyébként a szabad vízmolekulák egymásközi kohéziója. A kapcsolódás kialakulhat az adszorbens szubmikroszkopikus pórusaiban kapillárkondenzáció, az adszorbens felületén fizikai adszorpció, a szilárd felületen kemisorpció, a szilárd fázissal való kémiai reakció és másodlagos, pl. a kondenzált fázisban végbemenő kémiai reakció útján.

1.1. Kapillárkondenzációs izotermák

Henger alakú kapillárisok esetében az a kapilláris méret, melyben a víz éppen kondenzálódik (Kelvin-formula):

$$r_K = \frac{2\gamma \cos \theta \cdot \nu}{RT \ln p/p_t}$$

(ahol r_K = az ún. Kelvin-kapilláris sugara, γ a víz felületi feszültsége, θ a víz nedvesedési szöge a felületen, ν móltérfogat, R = gázállandó, p = a vízgőz kísérleti parciális gőznyomása és p_t = a telítettségi gőznyomás T hőmérsékleten.)

A Kelvin-egyenlet csak olyan körkeresztmetszetű kapillárisokra érvényes, melyeknek átmérője a vízmolekulák átmérőjének többszöröse és 400–500 nm-nél nem nagyobb. A pórusalak, a nedvesedőképeség és felületi feszültség — különösen, ha utóbbi kettőt másodlagos hatások, pl. kondenzált vízben oldódó felületaktív anyagok módosítják — a Kelvin-kapilláris méretének számított értékét befolyásolják.

Az adszorpció egyensúlyok egyik ábrázolási módja az (1.b ábra), hogy a Kelvin-kapilláris méret függvényében tüntetjük fel az adszorbens egyensúlyi nedvességtartalmát (w). Az ilyen „kapillárkondenzációs izotermákra” általánosságban is érvényes egyenlet azonban nincsen, matematikai megfogalmazására törekedni korai is lenne, mivel ma még nem ismerünk olyan törvényszerűséget, mely pórusos anyagban a pórusméret eloszlás, a pórusalak és nedvesedőképeség egyidejű kialakulását meghatározná. Egyes szilikátok duzzadása, részleges oldódása, kémiai reakciók a határfelületeken és a kondenzált vízben, hiszterézis hurok megjelenése az adszorpció-deszorpció ciklusban, a levegő adszorpciójának hatása a nedvességre, stb. — a kísérleti görbék általános matematikai megfogalmazását tovább bonyolítják.

Az adszorpció izotermák alapján csak ún. *ekvivalens kapilláris méreteloszlás* határozható meg. Ezen a Kelvin-kapillárisok méretének térfogat szerinti megoszlását értjük.

1.2. Adszorpció izotermák

A fizikai adszorpció az adszorbens felületének és az adszorbátum molekuláinak elektronátmenet nélküli kölcsönhatására (vonzására) visszavezethető jelenség, mikoris az adszorbátum felületi lokális egyensúlyi koncentrációja a felülettől távoli térlemek koncentrációjánál nagyobb.

Az adszorbeált anyag mennyisége (továbbiakban: nedvességtartalom, vagyis az adszorbeált vizet nem tartalmazó adszorbens tömegére vonatkoztatott víz tömege, w , %) és a parciális gőznyomás (p), illetve a relatív gőznyomás ($p_r = \frac{p}{p_t}$)

összefüggését az adszorpció izotermák segítségével tüntetik fel (1.a ábra). A gőznyomás növelésével a nedvességtartalom monoton növekszik egy telítettségi állapotig, mely egyes felfogás szerint monomolekuláris (Langmuir, [5]), más felfogás szerint polimolekuláris (Brunauer, Emmett, Teller, [6]) telítettségnek felel meg. Ezt követően, vagy e mellett lép fel a kapillárkondenzáció a pórusrendszerből függő gőznyomásnál.

Az adszorpció izotermák általános megfogalmazására különböző adszorpció modelleken alapuló egyenletek születtek. Ezek azonban egymástól formailag is különböznek és emiatt a belőlük levonható következtetések sem egyformák.

Az egyenleteket főleg a fajlagos felületnek a kísérleti adszorpció izoterma adataival való kiszámítására használják. Ha ugyanis az izotermából a „monomolekuláris telítettség” kiszámítható (w_m), továbbá ismerjük az adszorbátum egyetlen molekulája által fedett felület nagyságát (a_0), akkor a fajlagos felületet a következő összefüggés segítségével nyerjük:

$$S = w_m \cdot \frac{N}{100 M} \cdot a_0 = \text{konst} \cdot w_m$$

(N = Avogadro-szám, M = molekulatömeg).

Az adszorpció izotermák értékelésénél gyakran merül fel az a kérdés, hogy az egyenletek levezetésénél alkalmazott adszorpció modellek mennyiben tükrözik a valóságos adszorpció folyamatokat [10], különösen akkor, ha pl. — mint igen sok szilikát esetében — a felületen többféle aktivitású adszorpció centrum van jelen, esetleg reverzibilis vagy irreverzibilis kemisorpció folyamatok is végbemennek, sok belső felület, igen szűk kapilláris van az adszorbens szemcséiben, vagy éppen a szorbens különböző aktivitású anyagok (fázisok) keveréke. E kérdés jogosságát igazolja, hogy pl. egy-azon izoter-

A különböző egyenletek alkalmazása azonos izotermákra

	y = Mx + b				Kiszámított értékek:		
	y	x	M	b	bentonit w _m (%) S(m ² /g)	kaolin w _m (%) S(m ² /g)	kvare W _m (%) S(m ² /g)
FREUNDLICH [4]	lg w	lg p	$\frac{1}{n}$	lg k	19,6	1,74	0,24
LANGMUIR [5]	$\frac{1}{w}$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1}{w_m}$	$\frac{1}{Bw_m}$	15,7 557	1,47 52	0,23 8
BET [6]	$\frac{p}{w(p_0 - p)}$	Pr	$\frac{C-1}{w_m C}$	$\frac{1}{w_m C}$	11,9 422	1,19 42	0,19 7
TYOMKIN [8]	w	ln p	$\frac{RTw_m \ln b_m}{D}$	$\frac{RTw_m}{D}$	16,0 568	1,49 53	0,24 9
HARKINS - JURA [7]	ln p _r	$\frac{1}{w^2}$	$\frac{aS^2M_v^2}{2 NRT}$	$\ln \frac{P_1}{P_0} + \frac{M}{w_1^2}$	15,5 550	1,36 48	0,24 9
DUBININ - I. [9]	ln w	(ln p _r) ²	-k'RT ²	ln w _m	15,2 540	1,27 45	0,21 7
DUBININ - II. [9]	ln w	ln p _r	-j RT	ln w _m	19,6 699	1,74 62	0,25 9
SZÁMÍTOTT (ELMÉLETI) FELÜLET:					622	43 - 48	6 - 7

w = víztart. (%)
p = gőznyomás
p_r = relatív nyomás

S = fajl. felület (m²/g)
R = gázállandó
T = hőmérséklet

n, k, B, c, k, j = konstansok

mára a különböző egyenletekkel más és más fajlagos felület értékeket kapunk (1. táblázat), de az eredmények gyakran akkor is eltérnek egymástól, ha egy-azon adszorbens fajlagos felületét különböző gázok adszorpciója alapján, vagy eltérő mintaelőkészítés után határozzuk meg (2. táblázat). Ezért csak „ekvivalens fajlagos felületről” szabad beszélnünk. Ezen annak a síkfelületnek a nagyságát értjük, melyet adott minőségű adszorbátum molekulái fednének, ha azokat az alkalmazott egyenlettel számított adszorpciós telítettségnek megfelelő mennyiségben, a leg-tömörebb halmozódásban és egyetlen rétegben terítenénk ki.

Ugyanez 1 g vízre felírva:

$$G_v = - \frac{RT}{M} \ln p_r$$

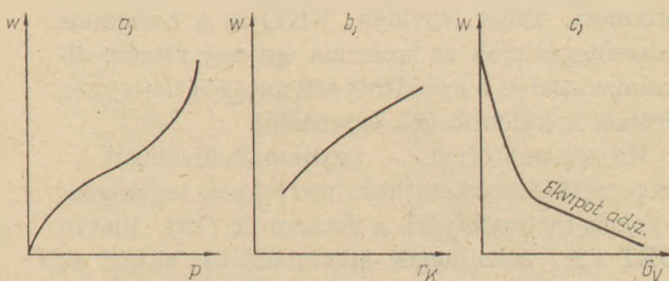
Az adszorpciós potenciál (G_v) azt a többlet-energiát fejezi ki, melyet a szabad vízfelszínről való elpárologtatás energiaszükségletén felül kell befektetnünk, midőn az adszorbens felületéről 1 g vizet izoterm-reverzibilis feltételek mellett eltávolítunk.

G_v változik az adszorpciós telítettség fokával, illetve a nedvességtartalommal (1.c ábra). A „G_v

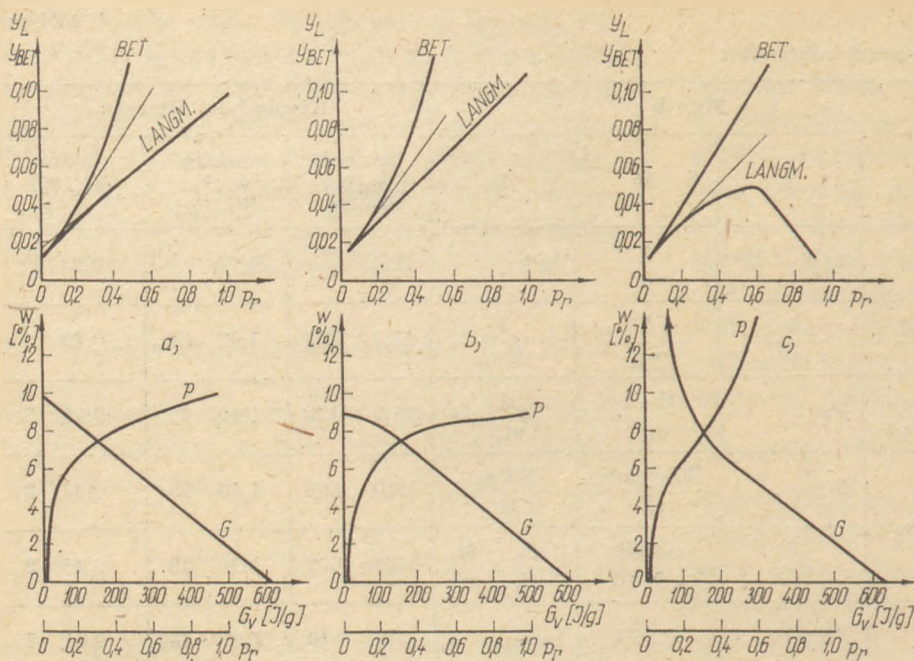
2. Az adszorpciós potenciálgörbe

Polányi [11] vezette be az adszorpciós potenciál fogalmát, mely egyetlen vízmolekulára vonatkozóan:

$$\psi = \frac{RT}{MN} \ln \frac{p_t}{p}$$



1. ábra. Adszorpciós izotermák. Az adszorbeált mennyiség (w) a gőznyomás (p), a szubmikroszkópos pórusok mérete (r_k) és az adszorpciós potenciál (G_v) függvényében. a): tenziógörbe, b): kapillárkondenzációs izoterma, c): adszorpciós potenciálgörbe



2. ábra. Idealizált izotermák: a) ekvivalens adszorpció, b) monomolekuláris és c) polimolekuláris adszorpció feltételezése alapján szerkesztett tenziógörbék (p_r), potenciálgörbék (G_v) (lent) s ezek BET- és Langmuir egyenlet szerint feldolgozott görbéi (fent)

versus w ” ábrázolás szerint felvett izotermák az adszorpciós potenciálgörbék. Az ebben a tanulmányban ismertetett módszer az adszorpciós potenciálgörbék értékelésén alapul, az alábbiak szerint:

Igen sok szilikáttal végzett vizsgálatunk alapján megállapítottuk, hogy az adszorpciós tenziógörbék potenciálgörbéin – nagy G_v , illetve kis p_r tartományban – mindig megjelenik egy hosszabb, rövidebb egyenes szakasz, amit „ekvipotenciális adszorpció” szakaszának neveztünk el. Jellemzője, hogy a szakaszon belül – függetlenül a telítettség fokától – azonos nedvességtartalom változás azonos potenciálváltozást idéz elő ($\frac{\Delta G_v}{\Delta w} = \text{konst.}$).

Néhány görbe-típust vizsgálva, a legegyszerűbb típusú a 2a. ábra szerinti potenciálgörbe lenne, vagyis egy olyan (idealizált) adszorpciós tenziógörbe, melynek teljes gőznyomás tartományára az ekvipotenciális adszorpció feltétele érvényesülne. Egy ilyen izotermára azonban a Brunauer, Emmett, Teller (röviden: BET) és a Langmuir összefüggés csak az izoterma egy-egy részére alkalmazható és a számított adszorpciós telítettség értékei is különböznek egymástól.

Ha viszont olyan – ugyancsak idealizált – izotermákat szerkesztünk, melyeknek teljes gőznyomás-tartományára a Langmuir (2b), illetve BET (2c) összefüggés alkalmazható, akkor az ekvipotenciális adszorpció feltétele csak az izotermák egy-egy szakaszára teljesül.

A bemutatott három izoterma között – kis gőznyomásoknál – alig van különbség (3. ábra).

2. táblázat

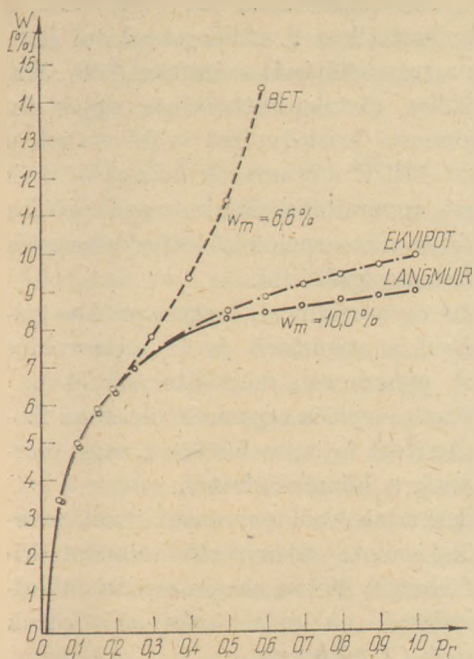
Istenmezei bentonit fajlagos felülete, különböző adszorpciós módszerrel mérve, illetve a vízgőzadszorpciós izotermából számolva, de különböző mintaelőkészítést alkalmazva

Módszer	Adsorbens állapota	Számított fajlagos felület (m^2/g)
N-adszorpció	légszáraz	32
N-adszorpció	110 °C-on szárított	111
N-adszorpció	szárított, evakuált	180
Ar-adszorpció	110 °C-on szárított	82
Ar-adszorpció	szárított, evakuált	160
H ₂ O-adszorpció	légszáraz	422
H ₂ O-adszorpció	110 °C-on szárítva és rehidratálva	400
H ₂ O-adszorpció	rezgőmalomban 32 órán át őrlve, légszáraz	160

Az ekvipotenciális adszorpció szilikátoknál sem érvényesül az adszorpciós izoterma (tenziógörbe) teljes gőznyomás tartományában, hanem csak egy részén, mégpedig kis p_r , ill. nagy G_v értékeknél. Kritikus potenciálértéknél a görbe megtörik, elhajlik.

Két féle töréspont lehetséges:

1. Az egyik esetben a potenciálgörbe kritikus ponton a G_v -tengely felé hajlik (4.a ábra). Ilyen töréspontok jelennek meg a 4.a ábrán is, melynek szerkesztésekor feltételeztük, hogy az adsorbens három különböző aktivitású felülettel rendelkezik: I. a legkisebb, II. a közepes és III. a legnagyobb aktivitású felület potenciálgörbéje.



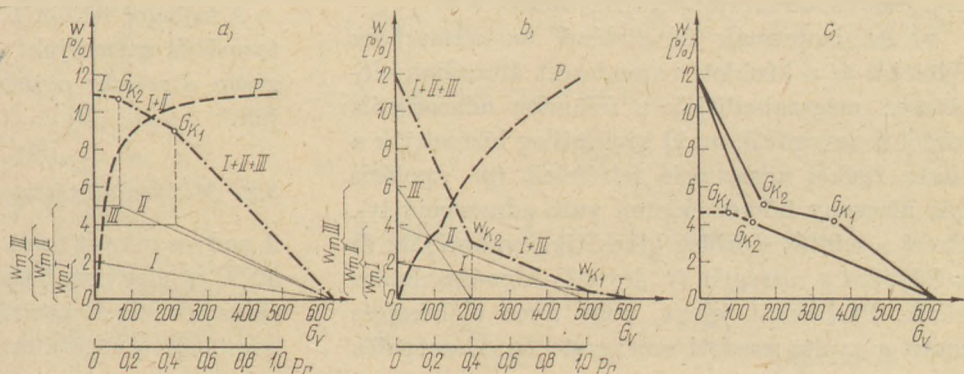
3. ábra. A 2. ábra idealizált izotermáinak összehasonlítása

Utóbbi két összetevő önmagában is megtörik, mivel G_{K1} és G_{K2} ponton adszorpciós telítettséget (w_{mII} és w_{mIII}) érnek el a különböző aktivitású felületrészek. Az I. görbe végig ekvipotenciális adszorpciót jelez, ezen nincs töréspont, mivel w_{mIII} telítettség csak $G_v = 0$ -nál érhető el. Az eredő görbén a II. és III. komponens töréspontjai mutatkoznak. Szerkesztéssel w_{mIII} , és w_{mII} meghatározható.

2. A másik esetben a potenciálgörbe a kezdeti egyenes fölé hajlik (4.ab ábra). Itt a töréspontot egy kisebb aktivitású adszorpciós centrumban meginduló adszorpciónak tulajdoníthatjuk. Ha a töréspont a Kelvin-egyenlet érvényességi tartományában van, akkor a legkisebb kapillárisokban meginduló kapillárkondenzációval értelmezhető az eredő görbe törése (elhajlása).

Harmadik – és elég gyakori – esetben mindkét jelenség fellép, ami a kísérleti izotermán felismerhető, ha $G_{K1} > G_{K2}$, ilyenkor a potenciálgörbén esetleg inflexiós pont van, de nem ismer-

4. ábra. Szerkesztett potenciálgörbék, tipikus töréspontokkal. I, II, III: összetevő potenciálgörbék, I + II (+ III): ezek eredője. A rajzokon az eredő potenciálgörbéknek megfelelő tenziógörbéket is feltüntettük (p)



hető fel, ha $G_{K1} < G_{K2}$ (4.c ábra). Ezért a potenciálgörbék segítségével lehetőségünk van ugyan az adszorpciós folyamatok közelebbi megismerésére (pl. szerkesztéssel következtethetünk több adszorpciós centrum jelenlétére és ezeknek felületi arányára), de a „monomolekuláris telítettség” („ekvipotenciális telítettség”) biztonságos megállapítására ez utóbbi esetben nincsen módunk.

Az adszorpciós potenciálgörbék felhasználhatók arra, hogy az adszorbensek „aktivitását” – függetlenül az adszorpció természetétől – egyetlen számmal, az ún. „közepes adszorpciós energiával” (E_w) jellemezzük. Az összes adszorpciós energia ugyanis:

$$E'_w = \int_{w_t}^w G_v dw$$

ahol w_t a tiszta vízzel egyensúlyban levő adszorbens (telítési) nedvességtartalmát, w pedig a mindenkor i nedvességtartalmat jelenti.

w_t értékének kísérleti meghatározása azonban bizonytalan, mivel w_t a minta (örlemény) halmazrendszerének szemcseközi szűk hézagaiban kondenzált víz mennyiségét is tartalmazza, és így a halmazszerkezettől, pl. a minta tömörítésének mértékétől is függ. Éppen ezért célszerűbbnek láttuk, ha az integráció alsó határértékét ennél kisebb telítettségre választjuk, mégpedig – a Kelvin-egyenlet érvényességét is figyelembe véve – $G_v = 10$ J/g-nál (azaz $p_r \approx 0,94$ és $r_K \approx 200$ nm-nél) egyensúlyban levő nedvességtartalommal jelöljük meg (w_1).

Az integráció felső határértékét szintén önkényesen választottuk, mégpedig a $p_r = 0,01$ -hoz (20 °C-on $G_v \approx 623$ J/g-hoz) tartozó nedvességet tekintettük a Powers – Brownyard féle felfogás szerinti [12] „elpárolagtatható”, tehát a 20 °C-on csupán a gőznyomás csökkentésével is eltávolítható adszorpciós víznek (w°). Kísérleteink szerint kb. ez a vízmennyiség távolítható el 100 °C körüli normál (tehát nem vákuum) szárítószekrényes szárítással is.

A közepes adszorpciós energia:

$$E_w = \frac{\int_{w_1}^{w_0} G dw}{w_1 - w_0} = \frac{E'_w}{w_1 - w_0} \quad (\text{J/g})$$

Meg kell jegyeznünk, hogy E_w értéke az adszorbeált víz és az adszorbens kölcsönhatásának mértéke is lehet. Ugyanis minél nagyobb az adszorpció útján kötött víz hányada az összes szorbeált vízhez képest és ezen belül minél meredekebb a potenciálgörbe, — tehát minél nagyobb erőkkel kötődnek a vízmolekulák az adszorbenshez — annál nagyobb E_w értéke is. Megfordítva, a nagy pórustérfogatú, de kis adszorpciós aktivitású adszorbensek E_w értékei kicsik.

Végül rá kell mutatnunk, hogy a potenciálgörbék fenti értelmezéséből önként adódik az adszorbens pórusrendszerének jellemzése is. A 2. típusú töréspont (w_K) — ha különben a Kelvin-tartományba esik — ugyanis a kapillárkondenzáció kezdetét jelzi, w_1 pedig a szubmikroszkópos pórusrendszer telítődéséhez tartozó nedvességtartalom.

A „fajlagos kapillaritás” értékére tehát a következő kifejezést javasoljuk:

$$K_w = \frac{w_1 - w^\circ}{100 \rho_v} \quad (\text{ml/g})$$

ahol ρ_v a víz sűrűsége (egyszerűbb számításoknál $\rho_v = 1$, de pontosabb számításoknál figyelembe kell venni ρ_v hőmérséklettől és a kapilláris nyomástól, vagyis a kapilláris mérettől való függését is).

Az ekvivalens pórusméret-eloszlás pedig $w_1 - w^\circ$ tartományra vonatkoztatható (l. alább).

3. A vízgőzadszorpciós tenziógörbék meghatározása

A „tisztá” gázadszorpciós izotermák kísérleti meghatározásánál az alábbi néhány kísérleti és elvi problémára hívjuk fel a figyelmet:

a) Az izotermák felvételénél az adszorbens felületét és a kísérleti berendezést általában előzetesen megszabadítják a felületen adszorbeált víztől és levegőtől, majd kísérletileg biztosítják a tiszta fizikai adszorpció feltételeit (pl. apoláris gáz alacsony hőmérsékleten való adszorpcióját). Ezért a mintát előzőleg kihevítik, evakuálják, és a folyékony nitrogén (v. levegő) hőmérsékletére hűtik. Problémát jelent, hogy ilyen előkészítés során a minta eredeti szerkezete és adszorpciós

tulajdonságai tönkremehetnek [13–15]. Ezt a jelenséget érzékeltetik a 2. táblázat adatai is.

b) Vízgőz adszorpciójánál számítani kell arra, hogy az előzőleg víztelenített minta egyes ásványi komponensei kristályvizet is felvesznek a gőztérből [16–17]. E folyamatok hiányáról csak az adszorpció reverzibilitásának megállapítása alapján, tehát az adszorpciót követő deszorpciós kísérlettel lehet meggyőződni.

c) Gyakran tapasztalható, hogy a minta túlzott porításával a struktúra és az adszorpciós tulajdonságok gyökeresen megváltoznak [18].

d) A vízgőzadszorpciós egyensúlyok és az izotermákból számított fajlagos felületek nagy mértékben függenek a hőmérséklettől.

e) A kísérleti adatokból levonható következtetések az alkalmazott adszorpciós elmélet kiindulási feltételeitől, illetve az izotermára alkalmazott egyenlettől az előzőekben előadottak szerint függenek (1. táblázat).

Ezeket a problémákat igyekeztünk figyelembe venni és kiküszöbölni az alábbi módszer kidolgozásakor.

3.1. A módszer elve

A minta adszorpciós alaptulajdonságaira a 20 °C körüli adszorpciós tenziógörbe alapján következtetünk. „Adszorpciós alaptulajdonságok” alatt — jelen esetben — a következőket értjük:

— a monomolekuláris adszorpciós telítettséget a BET-elmélet szerint (w_m), valamint az abból számított ekvivalens fajlagos felületet (S_w);

— a fajlagos közepes adszorpciós energiát a potenciálgörbe alapján számítva (E_w);

— a fajlagos kapillaritást (K_w) a potenciálgörbék jellemző pontjaiból számolva, illetve ezen belül az ekvivalens kapilláris méreteloszlást.

Gondoskodunk továbbá arról, hogy a minta adszorpciós alaptulajdonságai a mintaelőkészítés és vizsgálat során csak minimális változást szenvedjék el, vagyis elkerüljük a túlszáritásból és túlórlásból származó struktúra-változásokat.

A fajlagos felületet lehetőleg a deszorpciós izotermából számoljuk. A kísérleti adatokat egységesen a primer potenciálgörbék alapján értékeljük.

3.2. Mintaelőkészítés

A nedves mintát órlés előtt laboratóriumi levegőn 50 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten óvatosan szárítjuk ki. A porítást szakaszosan, szitálással kombinálva végezzük, 60 μm -nél finomabb szem-

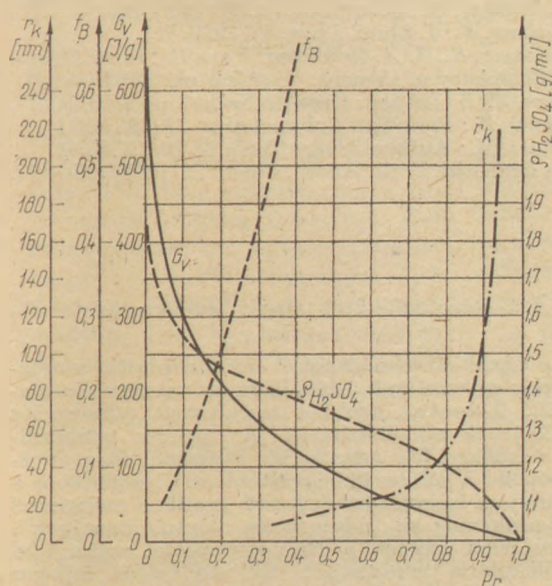
csézettségre. A nedvességtartalom kiegyenlítése céljából a porított mintát a laboratóriumi levegőn elterítve, majd lezárt edényben néhány napig tároljuk a mérés előtt.

3.3. Az adszorpciós egyensúlyok megállapítása

A tenziógörbe felvételére elvileg az adszorpciós technikában használatos bármely készülék [1] alkalmas, ha a mintát előzőleg nem evakuáljuk és az adszorpciós egyensúlyokat 20 °C körül állapítjuk meg. Mivel ilyen körülmények között az egyensúly nagyon lassan (hetek, hónapok alatt) áll csak be, ezért célszerűbbnek tartjuk a klasszikus „exszikkátor-módszer” alkalmazását [19]. Ezzel a módszerrel, bár egy-egy mérés itt is sokáig tart, egyszerre több minta vizsgálható a párhuzamos mérésekkel együtt, ami összességében jelentős időmegtakarítást jelent.

Az exszikkátor módszer abból áll, hogy a mintából 2 g mennyiségeket egyforma bemérőedényekbe mérünk, majd ezeket olyan zárható edényekbe, pl. exszikkátorokba rakjuk, melyekbe előzőleg különböző koncentrációjú só-, vagy kén-sav oldatokat öntöttünk. Az exszikkátorokban az oldatok feletti levegő relatív gőznyomására az oldat koncentrációja (sűrűsége) alapján következtetünk (tájékoztatásul l. 5. ábrát). Legalább 10–12 exszikkátort használunk, 0,05–0,99 relatív gőznyomás tartományban.

Ilyen körülmények között a laboratóriumi levegőnél kisebb páratartalmú exszikkátorokban a víz deszorpciója, annál nagyobb páratartalmaknál pedig a vízgőz megkötése (felvétele) megy végbe.



5. ábra. Tájékoztató grafikon a Kelvin-kapilláris méret (r_k), a BET-faktor (f_B) és az adszorpciós potenciál (G_v) értékeire, a relatív gőznyomás (p_r) függvényében. Kénsav-oldatok sűrűsége ($\rho_{H_2SO_4}$) és a relatív gőznyomás (p_r) összefüggése (20 °C-on)

Az adszorpciós egyensúly létrejöttét a bemérőedények tömegének állandósága jelzi.

3.4. A mérésadatok értékelése

Ha a bemérőedénybe mért minta tömege m_0 és tömegváltozása az egyensúly beállása után $\Delta m'$, akkor a bruttó nedvességtartalom:

$$\Delta m = \frac{\Delta m'}{m_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

Először a „primer potenciálgörbét” készítjük el, vagyis a Polányi-féle adszorpciós potenciál (G_v) függvényében ábrázoljuk a bruttó nedvességtartalmat (az 5. ábrán tájékoztatásul G_v értékeit is feltüntettük). A primer potenciálgörbét érdemes úgy készíteni, hogy a Δm -tengelyt G_v^0 -nál húzzuk meg, ahol

$$G_v^0 = -\frac{RT}{M} \ln 0,01$$

tehát a $p_r = 0,01$ -hez tartozó potenciálérték.

A primer potenciálgörbéről az alábbiak olvashatók le:

- $\Delta^0 m$ = a görbe egyenesszakaszát meghosszabbítva, a G_v^0 -hoz (623 J/g) tartozó nedvességtartalom, elvileg az izoterma hőmérsékletén $p_r = 0,01$ relatív gőznyomásnál eltávolítható víz mennyisége.
- Δm_K = a görbe emelkedésének (kapillárkonденzációs ág) kezdőpontja.
- $\Delta m_1 = G_v = 10$ -nél felvett vízmennyiség.

Végül pl. planiméterrel, vagy háromszög-módszerrel megállapítjuk a $\Delta^0 m = \text{konstans}$, a $G_v = 10$ (konstans) egyenes és a görbe által határolt területet (t).

Fenti értékekből számítható:

a nedvességtartalom (nettó-nedvességtartalom):

$$w = \frac{\Delta m - \Delta^0 m}{100 + \Delta^0 m} \cdot 100 \quad (\%)$$

A kritikus nedvességtartalmak tehát:

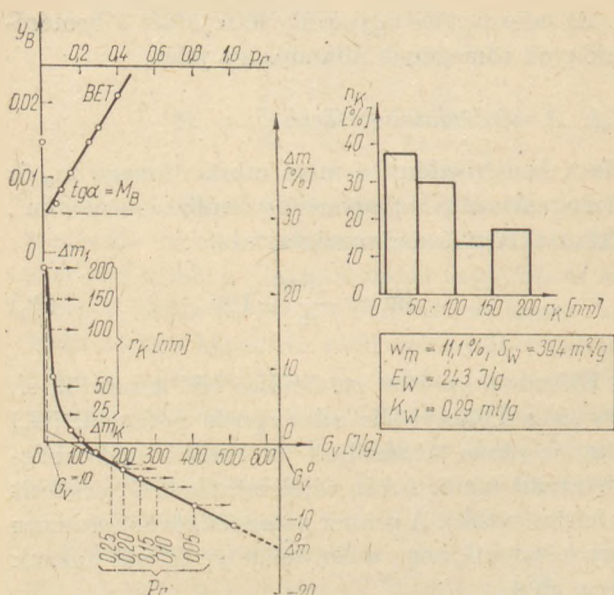
$$w_1 = \frac{\Delta m_1 - \Delta^0 m}{100 + \Delta^0 m} \cdot 100 \quad \text{és} \quad w_K = \frac{\Delta m_K - \Delta^0 m}{100 + \Delta^0 m} \cdot 100$$

A „fajlagos kapillaritás”:

$$K_w = \frac{w_1 - w_K}{100 \cdot \rho_v} \quad (\text{ml/g})$$

A „fajlagos közepes adszorpciós energia”:

$$E_w = \frac{\int_{\Delta^0 m}^{m_1} G_v d(\Delta m)}{\Delta m_1 - \Delta^0 m} = \frac{t \cdot E_e}{t_e} \cdot \frac{1}{\Delta m_1 - \Delta^0 m} \quad (\text{J/g})$$



6. ábra. Példa a „primer potenciálgörbe” értékelésére

ahol t_g és E_c ismert területhez tartozó adszorpciós energia.

A monomolekuláris telítettséget a BET egyenlettel számítjuk, legegyszerűbben a következő módszerrel:

Először leolvassuk a potenciálgörbéről pl a $p_r = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ és $0,25$ relatív gőznyomásoknak megfelelő Δm -értékeket, ezeket w netto-nedvességtartalomra számítjuk át, majd megállapítjuk a mindenkori ordinátaértékeket:

$$y_{Bi} = \frac{p_i}{(p_t - p_i) w_i} = \frac{f_{Bi}}{w_i}$$

(az f_p -faktorok értékét l. az 5. ábrán).

Megszerkesztjük a BET-izotermát:

$$y_B = M_B p_r + b_B$$

és ebből a monomolekuláris telítettséget meghatározzuk:

$$w_m = \frac{1}{M_B + b_B}$$

Az ekvivalens fajlagos felület pedig:

$$S_w \approx 35,5 \cdot w_m \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

Az ekvivalens kapilláris-méreteloszlás a Kelvin sugárméret és — értelemszerűen — a hozzátartozó nedvességtartalmak segítségével állapítható meg. A megoszlási hisztogramot a fajlagos kapillaritásra vonatkoztatjuk, vagyis, ha r_{Ka} -hoz w_a és r_{Kb} -hez w_b tartozik, akkor az r_{Ka} és r_{Kb} méretosztályba tartozó gyakoriság:

$$n_{ab} = \frac{w_a - w_b}{w_1 - w_k} \cdot 100 \quad (\%)$$

(A Kelvin-kapilláris méreteket tájékoztatásul szintén feltüntettük az 5. ábrán).

A 6. ábrán példával mutatjuk be egy adott kísérlet fenti módszerrel való értékelését.

Meg kell jegyeznünk, hogy a tanulmányban szereplő számértékek általában 20 °C-os kísérleti izotermákra vonatkoznak. Más hőmérsékletre értelemszerűen más értékek alkalmazandók.

Grafikus értékelés esetében, 20 m²/g-nél nagyobb felületű anyagoknál a módszerrel az adszorpciós tulajdonságok $\pm 6\%$ relatív hibával határozhatók meg.

IRODALOM

- [1] Gál, S.: Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [2] Moonay, R. W., A. G. Keenan, L. A. Wood: J. Am. Chem. Soc. 74. 1952. 1373.
- [3] Brunauer, S., L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller: J. Am. Chem. Soc. 62. 1940. 1723
- [4] Buzágh, A.: Kolloidika I. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1946.
- [5] Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc. 40. 1918. 1361.
- [6] Brunauer, S., O. H. Emmett, E. Teller: J. A. Chem. Soc. 60. 1938. 309.
- [7] Harkins, W. D., G. Jura: J. Chem. Physic, 12. 1944. 112.
- [8] Tyómin: Erdey-Grúz, T. — Schay, G.: Elméleti fizikai kémia c. könyvben. Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.
- [9] Dubinyin, M. M.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR 1947 — 49.
- [10] Gregg, S. I.: Oberflächenchemie fester Stoffe. Verlag Technik, Berlin, 1958.
- [11] Polányi, M.: Z. angew. Chem. 35/1922/237.
- [12] Powers, T. C., Brownyard, T. L.: Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. J. of the Am. Concrete Inst., Detroit, 1947.
- [13] van Olphen, H.: J. of Coll. Sci. 20/1965/822.
- [14] Teichner, S.: J. Chim. Phys. 47/1950/118.
- [15] Brunauer, S., S. A. Greenberg: Proc. IV. Inter. Symp. on Chemistry of Cement. Washington, 1960.
- [16] Boros, J., Z. Juhász: Zement-Kalk-Gips 5/1973/267.
- [17] Juhász, Z.: Periodica Polytechnica, 17/1973/211.
- [18] Juhász, Z.: Aufbereitungs Technik 10/1974/559.
- [19] van Bemmeln: Z. für Anorg. Chem. 59/1908/225 — 247.

Juhász A. Zoltán: Szilikátok vízgőz adszorpciós tenziógörbéi

Az ún. exszikkátor-módszerrel megállapított vízgőz-adszorpciós egyensúlyok értékelésére az adszorpciós tenziógörbék, illetve az azokból szerkesztett adszorpciós potenciálgörbék alkalmazhatók. A „primer potenciálgörbe” a Polányi-féle adszorpciós potenciál függvényében ábrázolja a minta tömegváltozását. E görbékkel a tanulmányban ismertetett egyszerű grafikus módszerrel határozhatók meg az „adszorpciós alaptulajdonságok”, melyeken jelen esetben a BET-egyenlettel számítható monomolekuláris telítettséget, ill. ekvivalens fajlagos felületet, a fajlagos közepes adszorpciós energiát és a fajlagos kapillaritást (pórústérfogatot) értjük.

A kísérleti izotermák meghatározásakor a minta előkészítésénél az adszorpciós alaptulajdonságok változását okozó hatásokat a tanulmányban ismertetett módszer szerint igyekeztünk elkerülni.

Адсорбционные кривые паров воды, а также построенные на основании их кривые адсорбционных потенциалов, определенные методом эксикатора, могут применяться для оценки адсорбционного равновесия водяных паров. „Первичная потенциальная кривая” при изображении в зависимости от адсорбционного потенциала Полани, дает изменение массы. С помощью этих кривых, применяя простой графический метод, описываемый в статье, могут быть определены „основные адсорбционные свойства”, под которыми подразумеваются мономолекулярная насыщенность или же эквивалентная удельная поверхность, рассчитываемая на основании уравнения БЭТ, удельная средняя адсорбционная энергия и удельная капиллярность (объем пор).

Juhász, A. Zoltán: Wasserdampfadsorptions-Tensionskurven von Silikaten

Für die Verwertung der mit dem Exikkatormethoden bestimmten Wasserdampfadsorptionsgleichgewichte können die Adsorptions-tensionskurven, bzw. die aus diesen konstruierte Adsorptions-Potentialkurven angewandt werden.

Die „primäre Potentialkurve” stellt die Masseänderung der Probe in der Abhängigkeit der Polányischen

Adsorption-Potentialfunktion dar. Aus diesen Kurven können die „Adsorptionsgrundeigenschaften” durch das erörterte einfache graphische Method bestimmt werden. Unter diesen Eigenschaften verstehen wir die durch die BET-Gleichung berechnete monomolekulare Sättigung, bzw. die ekvivalente spezifische Oberfläche, die spezifische mittlere Adsorptionsenergie und die spezifische Kapillarität (Porenraum).

Bei der Bestimmung der Versuchsisothermen wurde daran angestrebt, die Einflüsse der Änderungen von Adsorptionsgrundeigenschaften nach dem erörterten Methoden zu vermeiden.

Juhász, A. Zoltán: Water Adsorption Tension Curves of Silicates

Adsorption tension curves, or adsorption potential curves, derived from the former can be well used for the evaluation of adsorption equilibria, determined by the so-called „desiccator method”. The „primary potential curve” is the mass change of the sample as a function of Polanyi adsorption potential. A simple graphical method is described by which some basic adsorption characteristics (monomolecular saturation or equivalent surface area as calculable by the BET equation, specific mean adsorption energy and specific capillarity or pore volume) can be calculated. Changes in basic adsorption characteristics due to artifacts during sample preparation were avoided by a special technique.

V. V. TYIMASOV

1931—1982

Nagy veszteség érte az egyetemes és a szovjet cementkémia és technológia tudományát: 1982. január 29-én hosszas betegség után elhunyt Vlagyimir Vasziljevics Tyimasov professzor, a Moszkvai Mendelevjev Kémiai Technológiai Intézet Kötőanyag Tanszékének vezetője, a Szovjet Tudományos Akadémia levelező tagja.

Egyetemi tanulmányait 1953-ban fejezte be, négy év múlva már a műszaki tudományok kandidátusa, 1967-ben szerezte meg a tudományok doktora fokozatot. Két évvel ezután lett egyetemi tanár, majd a Szilikástechnológiai Kar dékánja, 1976-tól pedig a tanszék vezetője. 1978-ban választották az Akadémia levelező tagjává. Ezen kívül számos szovjet és nemzetközi tudományos szervezetben töltött be jelentős tisztséget.

Tudományos tevékenysége már fiatal korában kibontakozott. Méltó folytatója volt annak a világhírű szilikát- és cementkémiai tudományos iskola hagyományainak, amelyet korábban Budnyikov, Jung és Butt professzorok neve fémjelzett.

Tevékenysége a cementkémiai és technológia szinte valamennyi ágá-

ra kiterjedt. Alapvető, és marandó ismeretekkel gazdagította a klinkerásványok és a klinkerképződés kinetikájának elméletét. Rendkívül elmélyült vizsgálatokat folytatott a cementipari nyersanyagok és a gyártástechnológiai folyamatok hatásának a klinker szerkezetére, a cement reakcióképességére, és egyéb műszaki tulajdonságaira gyakorolt befolyására vonatkozóan. Munkássága nagymértékben gazdagította a cement hidratációjára vonatkozó ismereteket is.

Alkotó tevékenységét csaknem 300 tudományos publikáció, köztük tucatnyi alapvető fontosságú szakkönyv, és mintegy 40 szabadalom fémjelzi. Könyvei közül „A portlandcement klinker” című Butt professzorral közösen írt monográfiája különösen kiemelkedő alapműve szaktudományunknak.

A fontosabb szovjet és külföldi szilikát- és cementkémiai rendezvényeknek évtizedek óta állandó résztvevője. A tokiói, a moszkvai, és a legutóbbi párizsi cementkémiai kongresszuson tartott előadásai szaktudományunk jelentős mérföldkövei.

Elévülhetetlen érdemeket szerzett pedagógusi munkásságával is. A szovjet cementkémia és technológia mérnökeinek, kutatóinak egy egész nemzedéke méltán és büszkén vallhatja magát tanítványának, de igen nagy a külföldi,

köztük magyar tanítványainak száma is. Tucatnyi hazai szilikátipari szakembernek volt oktatója, aspiránsok konzulense, és témavezetője. Tankönyvei és több egyetemükkel, különösen a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátkémiai és Technológiai Tanszékeivel fenntartott állandó kapcsolata révén pedig a középkorú és fiatal szilikátkémikusaink és technológusaink közvetve valamennyien tanítómesterüknek tekintik.

A száraz életrajzi adatok azonban nem érzékeltethetik emberi közvetlenségét, baráti magatartását, csöndes egyéni humorát. Szaktudása mellett e tulajdonságai is hozzájárultak ahhoz a szeretethez és megbecsüléshez, amely hazájában és külföldön övezte.

Különösen szerette a magyarokat és hazánkat. Többször volt vendégünk, a „Szilikonf”-ok egyik állandó résztvevője és előadója. Folyóiratunkban szinte minden évben megjelenő cikkei révén pedig egyike a magyar nyelven legtöbbet publikáló cementkémikusoknak. Cementiparunk fejlődését állandóan figyelemmel kísérte, és tanácsaival sokszor segítette.

Bár életműve a külső szemlélő számára teljesnek tűnik, a könyörtelen halál évtizedekre szóló tervek megvalósítása közben, alkotóereje teljében ragadta el.

Üvegek felületi szerkezetének és kémiai stabilitásának összefüggése*

SAHINI, M. – ZAHARESCU, M. – CONSTANTINESCU, L. –
BARBULESCU, E. – JITIANU, G.

ICECHIM, Fizikai Kémiai Központ, Bukarest

Bevezetés

Az üvegkorróziót számos szerző vizsgálta. Az oldatos vizsgálatok közül a legjelentősebbek El Shamy (1972) és Paul (1977) termodinamikai, valamint Rana (1967) és Doremus (1975) kinetikai megközelítései. A modern spektroszkópiai módszerek lehetővé teszik az üvegfelület szerkezetének és a korrózió által okozott szerkezetváltozásnak a részletes vizsgálatát.

A jelen dolgozat célja néhány nátrium-kalcium-szilikát összetételű ipari üveg korrozív közegben való szerkezetváltozásának vizsgálata és ennek a kémiai stabilitással való kapcsolatának megállapítása. A stabilitást semleges boroszilikát üveg stabilitásához hasonlítottuk.

Kísérleti módszerek

A méréseket $45 \times 20 \times 3$ – 4 mm-s öntött mintákon végeztük, amelyeket temperáltunk, majd lecsiszoltunk. A minták egy részének a felületét alkálimentesítettük egy Zaharescu (1981) által leírt termokémiai kezelés segítségével. A korróziós vizsgálatokat 121°C -on, 50 ml-s zárt teflon-cellákban végeztük, 2,5, 4, 7, 9 és 10-es pH-jú puffer oldatokkal, amelyek receptjét Sahini (1981) írta le. A 4-es és 9-es pH-jú oldatokban 6 hónapos környezethatásnak kitett üvegek korrózióját is vizsgáltuk. A felületeket a korrózió megkezdése előtt és bizonyos időkkal a kísérlet megkezdése után megvizsgáltuk infravörös tompított teljes visszaverődéssel (ATR), Carl Zeiss Jena UR 10-es spektrofotométerrel, Tesla BS 540-es típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal Pt-C replikákon, valamint ellipszometriával.

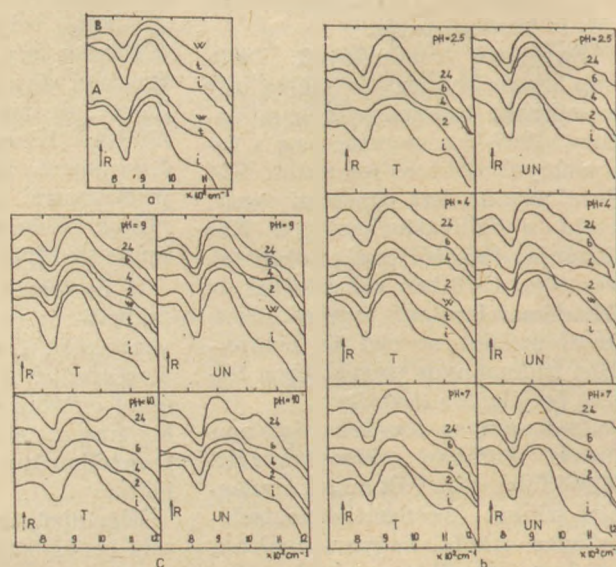
A korrózió után a pufferoldatok Na_2O tartalmát lángfotometriával, CaO tartalmát atomabszorpciós módszerrel, SiO_2 tartalmát ammónium-molibdátos kolorimetriás módszerrel határoztuk meg.

Az 1. ábra mutatja a vizsgált üvegfelületek tompított infravörös teljes visszaverődési (ATR) spektrumait. A spektrumsávok hozzárendelését Sanders (1972, 1974) és más szerzők munkái alapján végeztük el, amelyeket Sahini (1981) foglalt össze.

A 2. ábra mutatja a nem kezelt, a frissen kezelt és a hosszú környezethatásnak kitett minták transzmissziós elektronmikroszkópos képét 4-es és 9-es pH-n korrózió előtt és után.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a pufferoldatok által kioldott Na_2O és SiO_2 mennyiségeket a vizsgált nátrium-kalcium-szilikát üvegekre és összehasonlítóképpen egy jó kémiai stabilitású semleges boroszilikát üvegre.

A 1. táblázatban a háromféle – kezelt, kezeletlen és semleges boroszilikát – 9-es pH-jú pufferben korrodált üveg ellipszometriás adatai (a fő beesési szög és a polarizációs azimut megváltozása) láthatók.



1. ábra. A kezeletlen (Un) és a kezelt (T) mész-alkáli-szilikát üvegek ART spektrumai
a) a termokémiai kezelés hatása; b, c) a korrózió hatása
i – kezdeti; t – kezelt; w – mállott 2, 4, 6, 24 a korrózió ideje (órában)

* A XIII. Szilikátipari és Szilikátudományi Konferencia anyagából

A pufferoldatok Na_2O és SiO_2 tartalma ppm egységekben a 121 °C-on korrodált kezelt és kezeletlen nátrium-kalcium-szilikát és a semleges boroszilikát üvegre. A CaO tartalom minden esetben 1 ppm alatt volt

pH	Üvegtípus	2 óra		4 óra		6 óra		24 óra	
		Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2
2,5	semleges	4	1	4	3	+	+	5	+
	kezelt	3	1	2	2	+	+	5	+
	kezeletlen	5	2	8	2	+	+	41	+
4	semleges	2	1	5	2	5	1	5	1
	kezelt	3	2	8	1	7	2	8	1
	kezeletlen	4	2	12	1	12	3	25	2
7	semleges	1	2	4	5	+	3	20	+
	kezelt	1	2	8	2	+	3	14	+
	kezeletlen	6	2	15	2	+	4	84	+
9	semleges	12	1	3	15	4	19	8	23
	kezelt	12	1	3	22	4	28	17	38
	kezeletlen	18	2	16	28	24	36	26	40
10	semleges	3	28	5	47	+	47	16	+
	kezelt	2	47	1	65	+	61	84	+
	kezeletlen	16	53	36	136	+	115	150	+

+ nincs megmérve

1. táblázat

A 121 °C-on, 9-es pH-n végzett korrózió hatása a kezelt és kezeletlen nátrium-kalcium-szilikát és a semleges boroszilikát üveg ellipszometrikus jellemzőire

Üvetípus	2 óra		4 óra		6 óra	
	$\delta\Delta$	$\delta\psi$	$\delta\Delta$	$\delta\psi$	$\delta\Delta$	$\delta\psi$
semleges	1,92	0,17	0,52	0,34	2,04	0,53
	1,78	0,30	3,58	0,26	2,98	0,55
kezeletlen	0,76	0,32	-0,50	0,63	4,96	0,95
	-0,92	0,47	-0,58	0,54	3,46	0,64
kezelt	-4,36	-0,16	-1,50	-0,11	0,70	0,31
	-3,68	-0,06	-3,18	-0,09	0,84	-0,09

A termokémiai kezelés és a környezethatás

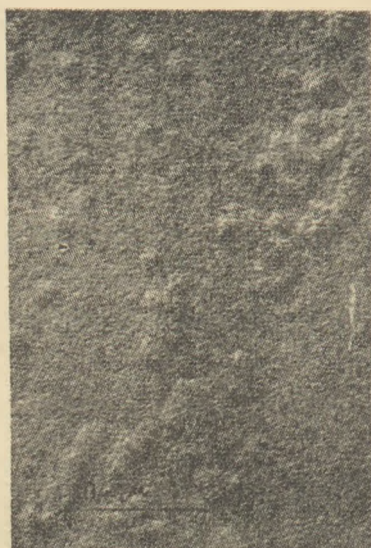
Az olyan üvegek ipari méretű dealkalizálása, amelyek még nem érték el a kémiai-szerkezeti egyensúlyt, a felületi réteg szilícium-dioxidban való dúsulásához vezet. Az 1. ábra A része a folyamat korai, B része előrehaladott stádiumát mutatja be. A Na^+ ionok főleg a hat SiO_4 tetraéder által alkotott kis gyűrű alakú képződményekből oldódnak ki. Ezek az alakulatok Bobkova (1969) szerint 780 cm^{-1} -nél mutatnak abszorpciós sávot. A hőkezelés mikrostrukturális hatása a felület homogenizálódásában mutatkozik (2.b ábra).

A Doremus (1972) által javasolt környezeti korróziós mechanizmusban a kioldódott Na^+ ionok egy része a felületi szilikagél rétegben

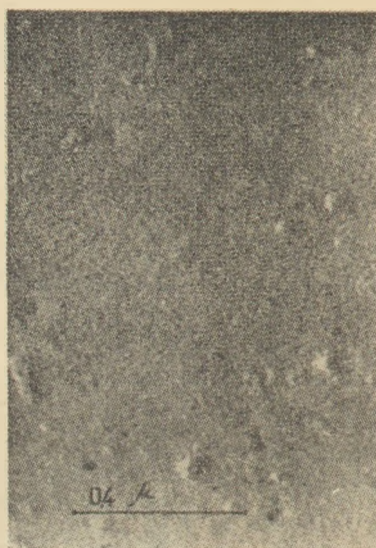
marad és a levegő nedvességével reagálva NaOH keletkezik, amely ismét megtámadja a felületet a szilícium-dioxidban gazdag területeken (1120 cm^{-1}). A 2. ábra mutatja az alkalikus környezeti korrózió nyilvánvaló hatását.

Korrózió semleges és savas közegben

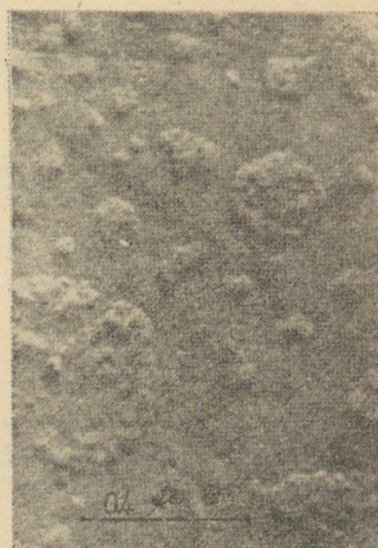
Az 1.b ábra tanúsága szerint az alkáli-ionok kioldódása a kezeletlen üvegből szilícium-dioxidban gazdagabb felülethez vezet, megnő az Si-O-Ca kötések száma (900 cm^{-1}). A hőkezelt üvegekben a Na^+ ionok koncentrációja lecsökken, a pórusok bezárulnak, ezért a további Na^+ ion eltávolítás igen lassú. Következésképpen a kezelt nátrium-kalcium-szilikát üvegek kémiai ellenállóképessége hasonló a semleges boroszilikát üvegekéhez. (ld.



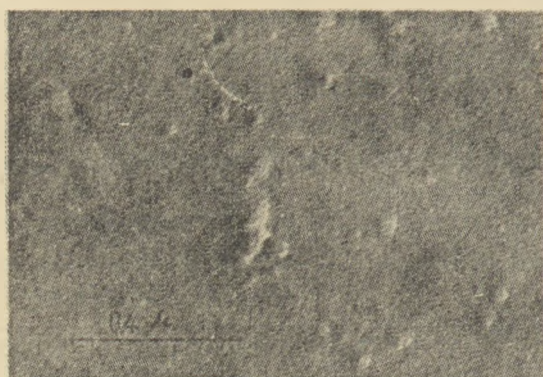
a.



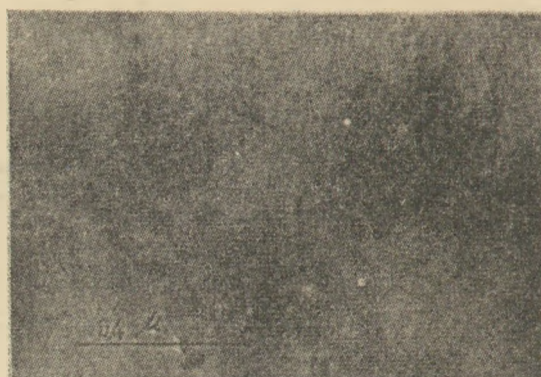
b.



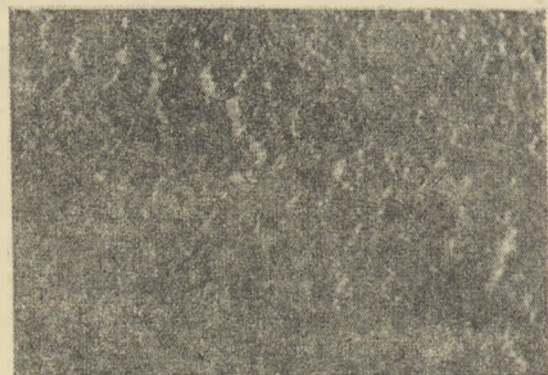
c.



d.



f.



e.



g.

2. ábra. A vizsgált üvegfelszínek elektron mikroszkópos felvételei

a) kezeletlen kezdeti, b) – frissen kezelt, c) – kezelt, mállott, d) kezeletlen, pH = 4-en történt maratás után, e) kezeletlen pH = 9-en történő maratás után, f) kezelt pH 4-en történő maratás után, g) kezelt pH 9-en történő áztatás után

az I. táblázatot). Mind a kezelt, mind a kezeletlen üvegek esetében a Na^+ ion eltávoztása főleg a 780 cm^{-1} -nél elnyelést mutató képződményekből történik, amelyek a Na^+ ion kilépése után homogén, a további behatásnak ellenálló SiO_2 réteget képeznek (2.d és f ábra).

7-es pH-nál a Na^+ ionok kioldódása valamivel erősebb, főként a kezeletlen üvegnél, ez esetben az Si-O-Si hidak (1120 cm^{-1}) felszakadása csak 6 óra múlva indul meg.

A 9-es pH-jú oldat hatására bekövetkezik mind a kisebb Si-O-Si hidak felbomlása (780 cm^{-1}), mind egy nem szelektív oldódás (2.e és g ábra). A 10-es pH-jú oldat igen erősen megtámadja a felszínt, a felület a biner üvegére emlékeztet, magasabb szimmetriájú elemekkel (900 és 1050 cm^{-1}) és sok Si-O-Ca kötéssel.

Bár a hőkezelt üveg gazdagabb szilícium-dioxidban, mégis jobban ellenáll az alkalikus korróziónak, mivel a Na^+ ionok főként az alkalikus támadás elsődleges célpontját képező gyűrűs szerkezetekből távoznak el. A kezeletlen üvegnél a támadás közvetlenül a nagyobb, alkáliákban szegényebb szerkezeti részletek felé irányul, az oldott SiO_2 és Na^+ mennyisége megnő (2. táblázat). 24 órás korrózió után a kisebb képződmények (780 és 900 cm^{-1}) száma sokkal nagyobb a kezeletlen, mint a kezelt üveg felületén.

A 9-es pH-n végzett ellipszometriás mérések a kezelt és a kezeletlen üvegek eltérő korróziós mechanizmusára mutatnak. A kezelt üveg korróziója folytonos rétegoldódás, míg a kezeletlen és a semleges boroszilikátüvegek oldódása egy folytonos átmeneti réteg oldódása mellett valósul meg. Ez a különbség valószínűleg a felületet elhagyó egységek természetének és méretének különbözőségéből ered.

IRODALOM

- Bobkova N. M., Tsizhova Zh. S., Aksenovich L. A. (1969), Vest. Akad., Nav. Bel. SSSR, Ser. Khim.-Nauk 5 (1), 76.
- Doremus R. H., (1972) Technical Report, Office of Naval Research.
- Doremus R. H., (1975) J. Non-Cryst. Solids, 19, 137.
- El Shamy T. M., Douglas R. W., (1972), Glass Technol., 13, 77.
- Paul, A., (1977) J. Mat. Sci., 12, 2246.
- Rana K. A., Douglas R. W. (1961) Phys. Chem. Glasses, 2 (6), 179.
- Sahini, M., Zaharescu M., Constantinescu L. (1981) megjelenés alatt.
- Sanders D. M., Person W. B., Hench L. L. (1974) Appl. Spectrosc., 28 (3), 247.
- Sanders D. M., Person W. B., Hench L. L. (1972) Appl. Spectrosc., 25 (5), 530.
- Zaharescu M., Constantinescu L., Jitianu G. (1981) megjelenés alatt.

Sahini, M. - Zaharescu, M. - Constantinescu, L. - Barbulescu, E. - Jitianu, G.: Üvegek felületi szerkezetének és kémiai stabilitásának összefüggése

Összehasonlító tanulmány készült egyes többkomponensű (mész-nátronszilika és boroszilikát) üvegtípusok kémiai ellenállóképességéről vizes közegben 2,5–10 közötti pH értéken.

Az üvegfelület változását infravörös tompított teljes reflexióval, elektronikus mikroszkópiával és ellipszometriával figyelték.

Meghatározták a különböző oldatok hatására kilógó anyagok mennyiségét. A tanulmányozott üvegek esetében megállapították az üvegek felszíni szerkezete és kémiai ellenállóképességük összefüggését a korrodáló oldatok pH értéke körül. A felszíni termokémiai kezelésnek a kémiai stabilitásra gyakorolt hatását magyarázzák a tanulmányozott üvegek felületi szerkezetének változásai, amint azt az alkalmazott vizsgálati módszerekkel meghatározták.

Sahini, M. - Zaharescu, M. - Constantinescu, L. - Barbulescu, E. - Jitianu, G.: Зависимость между поверхностной структурой и химической стабильностью в некоторых многокомпонентных стеклах

В докладе сравнивается химическая устойчивость некоторых многокомпонентных стекол (щелочные и боросиликатные стекла) в водном растворе, при pH 2,5–10.

Изменение поверхности исследовали с помощью электронной микроскопии, экранированной затухающей поляризованной рефлексии и эллипсомерии.

Определили количество выщелачивающихся материалов под влиянием различных растворов. В случае исследованных стекол определили зависимость поверхностной структуры и химической устойчивости стекол от pH растворов. Влияние поверхностной термохимической обработки на химическую стабильность объясняется структурным изменением поверхности исследованных стекол, как это определялось в процессе исследований.

Sahini, M. - Zaharescu, M. - Constantinescu, Z. - Barbulescu, E. - Jitianu, G.: Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur und der chemischen Stabilität einiger Gläser von mehreren Komponenten

Eine vergleichende Studie wurde über die chemische Beständigkeit einiger Multikomponenten-Gläser im wässrigen Mittel, zwischen Werten vom 2,5–10 pH, gemacht.

Die Veränderungen in der Glasoberfläche wurden mit IR gedämmten totaler Reflexion, mit elektronischer Mikroskopie und Ellipsometrie beobachtet.

Die Menge der sich auslaugenden Materialien unter Einfluss verschiedener Lösungen wurde bestimmt. Für die untersuchten Gläser wurde eine Korrelation zwischen der Oberflächenstruktur der Gläser und ihrer chemischen Beständigkeit um den pH-Wert der korrosiven Lösungen festgelegt. Die Verbesserung der chemischen Stabilität durch thermochemische Oberflächenbehandlung deutet auf die strukturellen Veränderung in der Oberfläche der untersuchten Gläser, wie es in der Untersuchungsmethode bestimmt wurde.

Sahini, Marina - Zaharescu, Maria - Constantinescu, L. - Barbulescu, Eva - Jitianu, Georgeta: Relation between Surface Structure of some Multicomponent Glasses and their Chemical Stability

A comparative study was done on the chemical stability of some types of multicomponent (soda-lime-silica and borosilicate) glasses in aqueous media, at pH between 2.5–10.

The changes in the glass surface were studied by IR attenuated total reflexion, electronic microscopy and ellipsometry.

The amount of material leached due to the action of different solution was determined. For the studied glasses, correlations were established between the surface structure of glasses and their chemical stability towards the pH of the corrosive solutions. The influence of a superficial thermochemical treatment on the improvement of the chemical stability is explained by the changes in the surface structure of the studied glasses, as determined by the investigation methods used.

Gránitmeddőik alkalmazása üvegipari célokra*

ZHU PEI-NAN – YU LI-WEN – ZHANG QUN-LING – MI
WANG-ZHAO – CHANG PING – LIU JING-WEI

Hua Dong Kémiai Technológiai Intézet, Sanghai

A szóda az üveggyártás közönséges és szükséges nyersanyaga. Néhány éve a szódafelhasználás elérte a teljes termelt mennyiség egytizedét is. Mivel a közelmúltban szükségessé vált a szódával való takarékoskodás az üvegiparban, nagy figyelmet fordítottak a természetes kőzetek széles körű felhasználására és a nagy alumíniumtartalmú üvegek technológiájára.

Bizonyos nióbbium-tantal bányák meddőit (különösen az Na_2O , Rb_2O , Cs_2O tartalmú gránit meddőket) alkalmasnak találták üvegipari szóda helyettesítésére [1]. A laboratóriumi és üzemi kísérletek bebizonyították e nyersanyagok alkalmaságát és gazdaságosságát. Jelenleg a meddőket számos üveggyár alkalmazza. A megtakarítás 5–50%-ig terjed, vagyis a gránit meddőik alkalmazásának jó kilátásai vannak.

A gránit meddőik viszonylag magas alumínium-oxid tartalma új összetételű üvegek vizsgálatát tette szükségessé. A következőkben a megfelelő összetétel és az alkalmas technológia kiválasztását tárgyaljuk.

1. A gránit meddőik alkalmazásakor felhasznált ásvány- és kőzettani alapfogalmak

a) A nagy alkáli- és kis vastartalmú kőzetek és ásványaik

A legtöbb savanyú magmás kőzet felhasználható üvegipari nyersanyagként, függetlenül attól, hogy plutonikus, hipabiszikus vagy extruzív típusú, sőt még néhány semleges kőzet is számításba jön, amennyiben alkáliákban gazdag és kevésbé sötét ásványokat tartalmaz. Ezek közé a kőzetek közé sorolható a gránit, a pegmatit, a riolit, a perlit, a trachit, a fonit, a szinit stb., amelyek közül a földkéregben a gránit fordul elő a leggyakrabban. Eddig az üveggel foglalkozó tudósok kevés figyel-

met szenteltek az ezekkel kapcsolatos problémáknak.

Kiderült, hogy néhány Ta-Nb érc kőzetekben fordul elő, így pl. a Jiangsi mellől származó érc gránitban van lepidolitosodással és albitosodással, a Hubeiból való érc pegmatitban fordul elő albitosodással társulva, míg a Guangsiból származó érc ismét gránitban van albitosodással és muszkovitosodással. Mivel a Ta-Nb ércet gyakran diszpergált állapotúak, az érc tartalom sokszor csak 0,025–0,4%, ezért az ércet osztályozással dúsitják. A folyamat során a nehéz és sötét ásványok feldúsulnak a finomított ércben, míg a meddő főleg földpátból, kvarcból, csillámból és egyéb könnyű ásványokból áll.

A geológiai adatok szerint az eredeti kőzetek nehéz és sötét ásványai nióbbium-tantalit (mangánnal), tantal-kassziterit, mangán-niobit, amfibolit, bitotit, (U-csillám, monacit, mikrolit stb., a kis sűrűségű világos ásványok pedig kvarc, albit, ortoklász, mikroklin muszkovit, lepidolit, cinnawaldit, topáz, berill stb. A fenti adatok szerint az ilyen meddőik ásványi összetételük alapján felhasználhatók üvegipari nyersanyagként.

A meddőik elsődleges és másodlagos csoportokra oszthatók. A Jiangsiból származó elsődleges meddőik az első Nb-Ta érc válogatás eredményei, 20% lepidolitot tartalmaznak. A másodlagos meddő a flotálás mellékterméke, amely már csak 4% lepidolitot tartalmaz, míg a finomított érc lepidolitban feldúsul, 80% lepidolitot tartalmaz. Az első a technológiai követelmények miatt öblös- és sík-üveggyártásra, a másik palackgyártásra alkalmasabb.

2. Az ásványtani és kémiai összetétel hatása a meddő tulajdonságaira

A meddőik fő komponensei általában a kvarc, a földpát és a csillám. A pegmatitból előállított kvarc kémiai összetétele kissé ingadozó. A szennyezők a törési felületeken oszlanak meg, vagy

* A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia anyagából

zárvány alakban fordulnak elő. Ezzel szemben a földpát és a csillám összetétele erősebben változik, mivel az izomorfizmus folytán több szennyező beépülhet a kristályrácsba. Az ortoklász, az albit és lepidolit átlagos összetétele a felsorolás sorrendjében KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$.

Mivel a magmás folyamat későbbi szakaszában a Rb^+ és a Cs^+ ionok belépnek a földpát rácsába, és elfoglalják a Na^+ és K^+ ionok helyét, és a pegmatitos fázisban is hasonló folyamatok játszódhatnak le, a Ta-Nb ásványok gyakran kiválnak a hidrotermális oldatokból, ugyanakkor az albit és lepidolit keletkezhet metasomatózis útján. Ezekben az esetekben az alkáliionok előfordulása az ásványokban rendkívül komplex lehet. Mégis a ritka alkáli-oxidokat tartalmazó meddőket kedvező tulajdonságaik miatt alkalmazni kellene az üveggyártásban. A három fent említett ásvány szerkezete a következőképpen módosul

ortoklász – (K, Rb, Cs) (AlSi_3O_8)
 allit – (Na, K) (AlSi_3O_8)
 lepidolit – (K, Na, Rb, Cs) $\text{Li}_{1,5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$

Megfigyelték, hogy a Jiagsiból származó gránit bekeverése elősegíti az üveg olvadását folyósító hatású Li_2O tartalma miatt, a lepidolit F^- ion tartalma pedig hozzájárul a tisztulási és homogenizálási folyamatokhoz is.

A spodumen a henani meddő egyik alkotórésze, amely ugyancsak kedvező hatással van az üveggyártásra. A henani pegmatitos kőzetek azonban igen mállottak és nagy vastartalmúak (ld. az 1. táblázatot), ezért csak palackok és más sötétebb termékek gyártására alkalmazhatók. A különböző meddők és nyersanyagok összetételét az 1. táblázat mutatja.

2. A gránit meddők felhasználása és az üvegösszetétel átalakítása

a) Nagy alumínium-oxid tartalmú üvegek összetételének kialakítása

Tekintetbe véve a gránit meddők nagy alumínium-oxid tartalmát, ki kell alakítani néhány használható, nagy alumínium-oxid tartalmú üvegösszetételt [2, 3]. Minél nagyobb a keverék alumínium-oxid tartalma, annál több gránit meddő hasznosítható.

Ehhez meg kell vizsgálnunk a $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ terner rendszer fázisdiagramját [6]. A 732°C -os eutektikus pont alapján az üvegösszetétel az $\text{SiO}_2 = 62-64\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13-14\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 22-24\%$ értékek környezetében található. Ebből az alapösszetételből kiindulva az Na_2O egy részét CaO -dal és MgO -dal helyettesíthetjük. Megfigyelték, hogy a CaO tartalmat $8-10\%$ -ra növelve összesen $22-24\%$ -os $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ tartalom mellett az üveg nehézség nélkül képződik és megolvad. Tovább lépve az $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ terner rendszerek kombinált fázisdiagramjai alapján (1. ábra) a gyakorlati céloknak megfelelő üvegösszetétel is kiválasztható. Tekintettel a nagy alumínium-oxid tartalom követelményére és az ezzel járó jellemző technológiai viselkedésre inkább a fázis-határokat összekötő vonalakhoz és invariáns pontokhoz (mint pl. a plagioklász, wollastonit, tridimit) közeli területeket vettük be a kvaterner fázisdiagramba.

A 2. táblázat számos nagy Al_2O_3 tartalmú üvegösszetételét tartalmazza, amelyek a termelési körülmények között felhasználhatók. Néhány speciális termék is előállítható lesz, ha az üvegek technológiai viselkedése is ismertté válik.

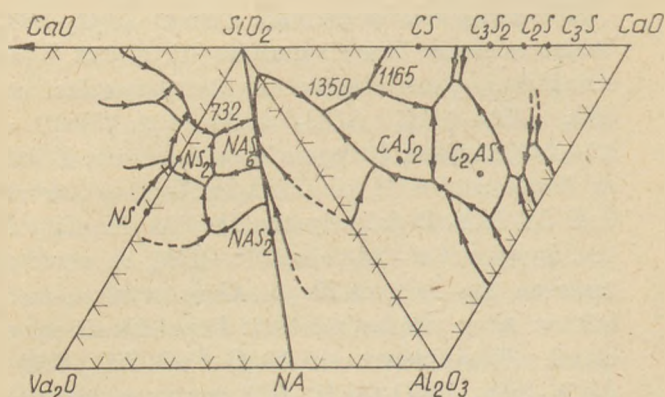
1. táblázat

Különböző gránit meddők kémiai összetétele

Oxidos összetétel	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	TiO_2	izzítási vesztés
Nyersanyag										
Jiangsi, 1. (elsődleges)	69,32	16,34	0,27	0,55	—	4,06	4,56	1,20		
Jiangsi, 1. (másodlagos)	74,21	14,47	0,08	0,08	0,42	1,65	4,39	0,51		
Hubei, meddő	81,96	11,00	0,21	0,31	0,37		6,15			
Jiangsi, 2.	77,3	11,93	0,22	—	—	5,2	0,89			2,82
Guangsi, meddő	78,81	12,50	0,33	0,40	0,39	2,89	2,89			
Anhui, riolit	76,54	13,23	0,61	0,40	0,25	4,32	3,86			0,84
Guadong, meddő	72,05	15,40	2,56	0,33	0,11		4,23			
Henan, meddő	66,08	11,83	1,70	5,75	2,12	2,92	1,78	0,62	0,12	4,92
Jiangsi, lepidolit (finomított)	53,51	24,61	0,16	—	0,50	8,43	1,38	4,55		

Néhány jellemző nagy Al_2O_3 tartalmú üveg összetétele

Kémiai összetétel	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	BaO	F	Megjegyzés
Üvegtípus									
Öblösüveg	71,10	5,69	—	5,49	2,50	14,78		0,40	0,3–0,4% Li_2O adható az üveghez
Palack üveg	62,90	12,81	0,15	6,71	2,51	14,45	0,50		
Síkfűveg	71,15	5,95	0,14	5,38	2,54	14,27		0,40	

1. ábra. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ és a $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ rendszerek fázisdiagramjai

b) A lítium, rubídium és cézium oxidjainak hatása az üveg viszkozitására és elüvegtelenedési tulajdonságaira

Az irodalomból ismert [4, 5], hogy a Na_2O tartalom 0,1–0,4% Li_2O -dal való helyettesítésekor az üveg viszkozitása jelentősen csökken, vagyis a Li_2O minden 0,17%-a hozzáadásának az olvadáspont 20 °C-os csökkenése felel meg. A Na_2O tartalom 0,1%-nak Li_2O -dal való helyettesítése az alacsonyabb hőmérséklettartományban az azonos viszkozitású üvegnek megfelelő hőmérsékletet 3,8 °C-kal csökkenti. Ezek alapján az üvegbe adagolt Li_2O mennyiségét a 0,3–0,4% tartományba kell szorítani.

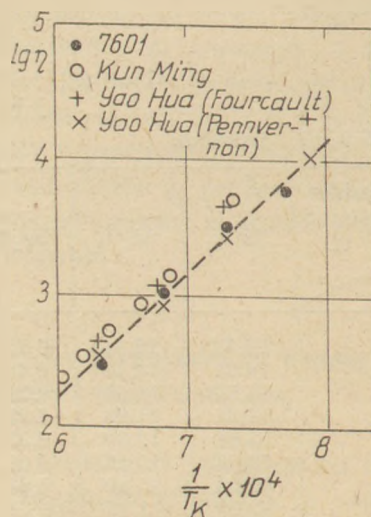
A Li_2O alapvető tulajdonságait a kristálykémia alapelveiből lehet megmagyarázni [7]. Mint ismert, a Li^+ ionnak kicsi a sugara (0,78 Å), kicsi a koordinációs száma, nagy a polarizáló ereje ($\beta = 17$), ezért hatásosabban tudja fellazítani vagy megszakítani a szilikát térhálót, mint a Na^+ vagy K^+ ion. Ez az egyedülálló viszkozitás- és olvadáspont csökkentő hatás kompenzálja az Al_2O_3 kedvezőtlen hatásait a nagy alumínium-oxid tartalmú üvegekben. Emellett a Na_2O (vagy K_2O) Li_2O -dal való kismértékű helyettesítése a keverék megolvasztását is megkönnyíti.

Általában, ha a K_2O és a Na_2O egyaránt előfordul, és mindkettőt részben Li_2O -dal helyettesítjük, a hatás még kihangsúlyozottabb.

Megjegyzendő, hogy a Li_2O bevitele a nagy Al_2O_3 tartalmú üvegekbe figyelemreméltóan, 20–30 °C-kal emeli a kristályosodási hőmérséklet felső határát. A Li_2O tartalmú, alumíniumban gazdag üvegek szerkezetében, ahol az Si^{4+} ionokat Al^{3+} ionok helyettesítik, a Li^+ ionok elfoglalhatják a tetraéderben hiányzó helyet és semlegesíthetik a töltéshiányt. Az ilyen megszakadt, nem folytonos üvegszerkezetekben az elüvegtelenedési hajlam erősebb lesz.

A nagy Al_2O_3 tartalmú üvegekben Mg^{2+} ionok is lehetnek jelen, amelyek sugara kb. megegyezik a Li^+ ionokéval. Adott hőmérséklet alatt a Li fellazítja a szerkezetet és elősegíti az átrendeződést. Mivel a Mg^{2+} ionnak elég nagy a térereje, növelheti a kristályosodási hajlamot. Ha csökkenteni akarjuk a Li_2O tartalmú üveg kristályosodási hőmérsékletét, MgO tartalmát is csökkentenünk kell.

A Rb és Cs oxidjait szóda helyett adagolják az üvegkeverékbe. Bár kis mennyiségben fordulnak



2. ábra. Különböző üvegek viszkozitás-hőmérséklet görbéje magas hőmérsékleten

elő, befolyásolják a viszkozitás – hőmérséklet görbe meredekségét, hatásukra az üveg „hosszúvá” válik. Van néhány Rb és Cs-oxid tartalmú meddő, amelyek felhasználása az üvegyártásban csökkentheti az elüvegtelenedési hajlamot.

c) Az alkáli-oxid keverékek hatása

A gránit meddők számos alkáli-oxidot tartalmazhatnak. A fő komponensek természetesen a Na_2O és a K_2O , a ritka alkáli-oxidok bizonyos ásványok szennyezőiként fordulnak elő. Az üveg technológiai viselkedésére nézve kedvező, ha az Na_2O tartalom nagyobb, mint a K_2O tartalom, ellenkező esetben a viszkozitás megnő. A gránitban fellépő albitosodás és lepidolitosodás miatt kevert alkáli-oxid tartalmú földpátok képződnek. A meddőkkel készített üveg elektromos szigetelőképesége és kémiai ellenállóképessége jobb az átlagosnál.

A „semlegesítési hatás”-ra vonatkozó eredmények ismeretében érdekes lenne a ritka alkáli-oxidok jelenlétének hatását megvizsgálni az üveg tulajdonságaira.

3. A technológiai folyamat átalakítására vonatkozó követelmények

A nyersanyag összetételének megváltoztatásakor és a nagy Al_2O_3 tartalmú üvegek alkalmazásakor felmerülő legfontosabb kérdés az, hogy az új összetétel milyen mértékben fogja befolyásolni a technológiát. Öblös- és síküveg készítésére a következő összetételt javasoljuk [8]:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O
70,85	5,91	0,14	5,33	2,53	14,19

Ezen a példán vizsgálhatjuk a technológia átalakítását. A 7601-es üveg létrejöttének megfelelő viszkozitás – hőmérséklet viszonyokat a Kunmingból, a Sanghai-i Yao-Hue Üvegművekből származó minták jellemző adataival a 2. ábrán vetjük össze. A 7601-es üveg hőmérséklet-gradiens kemencében meghatározott elüvegtelenedési hőmérsékletének felső határa 990°C . Ez egy kevéssel magasabb, mint a Yao-Hua Üvegművekből származó mintákra meghatározott érték. A 7601-es üveg kristályosodási viselkedését a 3. ábra mutatja, míg a fizikai-kémiai sajátságokat a 3. táblázat foglalja össze. Más-más szabályozókat kell alkalmazni a sík- és öblös üveg, valamint a palackgyártásnál.

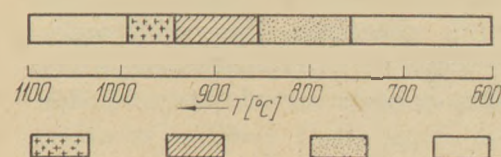
3. táblázat

A 7601-es üveg fizikai-kémiai tulajdonságainak összehasonlítása a Sanghai-i Yao Hua Üvegművek síküvegének tulajdonságaival

Fizikai-kémiai jellemzők	7601-es üveg	Síküveg
1. Sűrűség (g/cm^3)	2,742	2,489
2. Hőtágulási tényező ($\alpha \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	83,3	87,18
T_g ($^\circ\text{C}$)	470	548
T_f ($^\circ\text{C}$)	538	620
3. A temperálási hőmérséklet felső határa	—	540
4. Láguláspont	710 – 720	725 – 730
5. Átlagos transzmittancia (5 mm-s mintán)	90,0	88,7
6. Kémiai ellenállóképesség		
1) forrásban levő víz (3 óra, súlyvesztés %)	0,1 – 0,2	0,28
2) 2 N HCl (95 $^\circ\text{C}$, 1 óra, súlyvesztés $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$)	nem észlelhető	—
3) 2N NaOH (95 $^\circ\text{C}$, 1 óra, súlyvesztés $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$)	12	—
4) 10^{-4} N NaOH (0,5 óra, 121 $^\circ\text{C}$ túlhevített víz-gőzben)	nincs korrózió	—

A gyakorlatban kapott eredmények a következők:

1. Ha lepidolit tartalmú gránit meddőt alkalmazunk a síküveg keverék előállításánál (mint pl. a 7601-es üveg esetén), a szódafelhasználás 7%-kal csökken a normálhoz képest.
2. A kemence maximális hőmérséklete 20–30 $^\circ\text{C}$ -kal csökkenthető a Li_2O folyósító hatása miatt.
3. Ha a képződési hőmérséklet megnő a nagy Al_2O_3 tartalom miatt, mindent meg kell tennünk a technológiai folyamat minél kisebb módosítása érdekében. A laboratóriumi adatok szerint a 7601-es üveg jobban megfelel a Pennvernion eljárásnak, ez a Fourcault eljárásra még nem bizonyosodott be.
4. Az öblösüveg gyártásnál a kemencehőmérsékletet egy bizonyos mértékig meg kell emelni, és a gyártásfolyamat minden nehézség nélkül adaptálható.



3. ábra. A 7601 üveg kristályosodási viselkedése
 — észrevehető kristályosodás
 — kristályos kéreg
 — kristályos film
 — nincs kristályosodás

5. A 7601-es üveg viszkozitása széles tartományban változik, ez a tulajdonság kedvez a bonyolult hőmérsékleti programot alkalmazó eljárásoknak, pl. az öblösüveg gyártásnál. A 7601-es üveg temperálási hőmérséklete megfelel a szokásosnak, de nagy Al_2O_3 tartalmú palackok esetében emelni kell, különben megnő a törés veszélye.

6. Tisztulásnál és homogenizálásnál felületaktív anyagokat kell adagolni az üvegkeverékhez a megfelelő eredmény biztosítása érdekében. Ha ezek a hatóanyagok hiányoznak a keverékből, a huzalosság és a feszültségek nehezen kerülhetők el. A 7601-es üveg esetében azonban úgy tűnik, hogy a síküveg gyártásra nincsenek jelentős hatással.

7. Az üveghez adagolt meddő Li_2O tartalma javítja a mechanikai tulajdonságokat, a hő- és kémiai ellenállóképességet. Ez az egyedülálló sajátosság jó hatást gyakorol az üvegcsikkek szállítási és tárolási tulajdonságaira.

4. A meddők alkalmazásának lehetőségei az üvegiparban

A meddők alkalmazása szóda helyett a tapasztalat szerint hozott némi javulást. Ilyen célra a lepidolit tartalmú meddők a legkedvezőbbek. A Zhuzhou Üvegművekben sikeres üzemi kísérletet hajtottak végre, amelynek során folyamatos hengerléssel állítottak elő üveget lepidolit tartalmú gránit hozzáadásával. A kísérlet megteremtette a tapasztalatok későbbi széles körű alkalmazásának lehetőségét. A lepidolit ezen felül televíziós képcsövek minőségjavítására is felhasználható. A lepidolit tartalmú gránit nemcsak az üvegiparnak, hanem a kerámia és zománciparnak is kiváló nyersanyag lesz.

Manapság a természetes vulkáni kőzetek üvegipari alkalmazása iránt nagy az érdeklődés itthon és külföldön egyaránt. Meddők és salakok kombinálásával különböző üveg és üveg-kerámia termékek kifejlesztésére van lehetőség. Az üvegtechnológiai kutatás speciális területe lesz a nagy Al_2O_3 és kis szódatartalmú vagy éppen szóda-mentes üvegek vizsgálata. Ezen felül ezek a kutatások jelentősen hozzájárulhatnak a környezetvédelem és az anyagtudomány fejlődéséhez is.

I R O D A L O M

- [1] Faculty of ceramic Shanghai Institute of Chemical Technology, Technique of Building materials – Glass (3), 29 – 32, (1975).
- [2] Yoshii, B., Yoshida R., Asaki Glass Co. Res. Lab. Rep. (1), 14 – 20, (1975).
- [3] Kotsmid F., Szteklo i keramika, 17 (9), 41 – 43, (1959).
- [4] Fishwick J. H., Glass Ind. 53 (9), 10 – 15, (1972).
- [5] Fishwick J. H., Glass Ind. 53 (10), 16 – 17, (1972).
- [6] Levin E. M., Robbins C. R., Memurdie H. F., Phase Diagrams for Ceramists (1968).
- [7] Speciality of Glass, Shanghai Institute of Chemical Technology, Technique of Building Materials – Glass (5), 14 – 21, (1976).
- [8] ibid., (5), 9 – 14, (1976).
- [9] Jansen J., Glas. Tech. Ber., 49 (2), 27 – 31, (1976).
- [10] Gui Shi-Jan, Technique of Building Materials – Glass (1) 13 – 14, (1979).

Zhu Pei-nan – Yu Li-ven – Zhang Qun-ling – Mi Wang-zhao – Chang Ping – Liu Jing-wei: Gránitmeddők alkalmazása üvegipari célokra

Niób-tantál bányák gránitmeddői jelentős mennyiségű alkáli-oxidot tartalmaznak, ezért az üveggyártás során a szóda részbeni helyettesítésére alkalmasak. A lepidolit-tartalmú meddők különösen jól alkalmazhatók hengerelt síküveg és televíziós képcső-üveg gyártására. A tanulmány a Zhuzhou-i Üveggyárban nyert tapasztalatokról számol be. A meddő alkalmazása gazdaságossági, minőségi és környezetvédelmi szempontokból egyaránt fontos.

Жу Пей-нан-Ю Ли-вен-Жанг Кун-линг-Ми Ванг-жао-Чань Пинг-Лю Инг-вей: Применение отходов гранитных пород для стекольной промышленности

Гранитовая пустая порода карьеров ниобий- и тантал-содержащих руд содержат значительное количество окислов щелочных металлов, таким образом пригодны для частичной замены соды в производстве стекла. Пустые породы, содержащие ленидолиты, особенно пригодны для производства прокатного листового стекла и стекла для телевизионных трубок. В работе рассматривается опыт, полученный на стекольном заводе Жужоу. Использование пустой породы выгодно с точки зрения экономики, качества продукта, а также защиты окружающей среды.

Zhu Pei-nan – Yu Zi-ven – Zhang Qun-ling – Mi Wang-zhao – Chang Ping – Liu Jing-wei: Werwendung von Granitabgänge in der Glasindustrie

Die Granitabgänge von Niob-Tantal Steinbrüche enthalten Alkali-Oxyde in grösseren Mengen und deswegen für einen partialen Ersatz von Soda bei der Glasherstellung geeignet sind. Die Leopoldit-haltige Abgänge sind besonders gut anwendbar bei der Produktion von Flachglas und TV-Bildschirme. Der Vortrag berichtet über die Erfahrungen im Zhuzhou Glaserk. Die Nutzbarmachung der Abgänge ist wichtig hinsichtlich ökonomie, Qualität und Umweltschutz.

Zhu Pei-nan – Yu Li-ven – Zhang Qun-Ling – Mi Wang-zhao – Chang Ping – Liu Jing-wei: Utilisation of Granite Tailings in the Glass Industry

Granite tailing of niobium-tantalum mines contain excess amount of alkali oxides and can be well used as glass batch material to replace soda. Lepidolite-containing tailing can be well used for the manufacture of rolled sheet glass and TV-tube glass. Experiences gained at the Zhouhou Glass works are outlined. Utilisation of granite tailings are advantageous from points of economy, quality and environmental protection.

Az üvegolvasztó kádkemencékben fellépő hőveszteségek csökkentése a szigetelés tökéletesítésével*

BAKONYI ZOLTÁN

Egyesült Izzólámpa és Villamossági RT, Budapest.

Bevezetés

Az elmúlt években a világ gazdaságban bekövetkezett kedvezőtlen változások, hátrányos külső hatások miatt kiemelt feladat lett a tüzelőanyag igények növekedési ütemének mérséklése, s az energiaigényesség csökkentése. Az energia-ár-robbanás az üvegiparban is a tökéletesebb konstrukciójú, jobban hőszigetelt kemencék alkalmazását helyezi előtérbe.

Üvegolvasztó kemencék hőtechnikai vizsgálata

Jelen cikk az Egyesült Izzó három nagyteljesítményű kádkemencéjét tárgyalja, köztük egy magnéziaüveg lámpaburát gyártó ribbon, egy magnéziaüveg fénycsőburát gyártó vello, és egy boroszilikát üveget olvasztó kádkemencét. A kemencék fő adatait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Az Egyesült Izzó nagyteljesítményű üvegolvasztó kemencéinek főbb műszaki adatai

Megnevezés	Ribbon kemence	Vello kemence	Kemény-üveg kemence
Kemence teljesítmény (kg/h)	9 000	2 800	1 000
Olvasztó felület (m ²)	116	48	47
Üvegmennyiség a kádban (tonna)	271	113,5	109
Tüzelőanyag fogyasztás (m ³ /h)	1 750	700	540
Gáz fűtőértéke (kJ/m ³)	36 800	34 700	35 600
Levegőszükséglet (m ³ /h)	21 250	8 000	6 340
Olvasztási hőmérséklet (°C)	1450 – 1480	1450 – 1480	1510 – 1530
Előmelegített levegő hőmérséklete (°C)	950	950	970

* A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia anyagából

E kemencéknél hagyományosan csak az olvasztókád fenék és boltozat van szigetelő blokkokkal burkolva. Ez a helyzet ahhoz vezetett, hogy a kemencék hőmérlegében a falazati hőveszteség igen jelentős tényezőként jelentkezik, ami jól látható a 1. táblázatból. Az olvadáshoz, tisztuláshoz és homogenizáláshoz folyamatosan szükséges energiamennyiség a kemence hőki-sugárzásának csökkentésével jelentősen lecsökkenthető. Gazdaságossági számítások szerint (Promat T3 – Katalóg) egy kemencefalazat hőszigetelése akkor gazdaságos, ha a fal külső hőmérséklete a belső falhőmérséklet 7–10%-a. A 2. táblázat számított értékei azt mutatják, hogy a tárgyalt kemencéknél nagy külső falhőmérsékletek és hőveszteségek lépnek fel, melyek csökkentése csak a szigetelés tökéletesítésével lehetséges, ami egyben a fajlagos energiafelhasználás csökkenéséhez is vezet.

A kemencék hőveszteségeinek csökkentése

A fenti kedvező szigetelési hatások eléréséhez a szilikátszálas szigetelő anyagok, mint pl. az ásványgyapot és üveggyapot, valamint keramikuss gyártmányok tűnnek a legmegfelelőbbnek. A terv-egyeztető tárgyalásokon kitűnt, hogy a KGST tagországo kból súlyos energiaproblémáik és szigetelőanyag termelésük viszonylagos elmaradottsága miatt importra nem számíthatunk. A tőkés import kedvező gazdasági hatása, valamint a szilikátszálas termékek viszonylag alacsony 1979. évi árszintje önmagában is indokoltá teszi a szigetelőanyagok behozatalát.

A nyugatnémet DIDIER cég kifejlesztett egy Pyrostop jelű kiváló tulajdonságú különleges kerámiai szigetelő szálanyagot, melynek vegyi összetétele a következő: SiO₂ – 54%, Al₂O₃ – 46%. A megolvasztott, szálakra bontott nyersanyagot kerámiai kötőanyaggal lappá préselik, majd termikusan utókezelik. A végtermék kis térfogat-

Nagyteljesítményű üvegolvasztó kemencék hőmérlege

Megnevezés	Ribbon kemence		Vello kemence		Keményüveg kemence	
	10 ⁶ kJ/h, %		10 ⁶ kJ/h, %		10 ⁶ kJ/h, %	
Égéshő	64,4	69,2	24,30	69,0	19,20	69,4
Bemenő levegő hőtartalma	1,113	1,2	0,418	1,2	0,332	1,2
Bemenő gáz hőtartalma	0,106	0,1	0,042	0,1	0,044	0,2
Bemenő keverék hőtartalma	0,339	0,3	0,070	0,2	0,037	0,1
Előmelegített levegő hőtartalma	27,1	29,2	10,40	29,5	8,050	29,1
Össz bemenő hőmennyiség	93,058	100,0	35,230	100,0	27,663	100,0
Keverékolvasztáshoz szükséges hő	25,2	27,1	7,850	22,3	3,058	11,0
Füstgázzal távozó hőmennyiség	54,4	58,5	20,20	57,3	17,75	64,2
Falazati hőveszteség	8,631	9,2	5,040	14,3	3,317	12,0
Szabad nyílások hővesztesége	0,638	0,7	0,488	1,4	0,82	2,9
Égőszájak hővesztesége	1,408	1,5	0,735	2,1	0,985	3,6
Kádhűtésből adódó hőveszteség	2,340	2,5	0,778	2,2	1,165	4,2
Egyéb veszteségek	0,441	0,5	0,140	0,4	0,568	2,1
Össze hőszükséglet	93,058	100,0	35,230	100,0	27,663	100,0
Technikai hatások	38,3%		31,6%		15,6%	
Tüzelés hatásfoka	58,6%		60,3%		50,5%	

(Számítások az üvegipari Tervezési Kézikönyv szerint – 1971)

súlyú (192 kg/m³), törésbiztos, nagy hangelnyelő-képességű, kiváló szigetelőképeségű anyag nagy elektromos, vegyi, termikus és tűzzel szembeni ellenállóképességgel. 1260 °C-os felhasználási határa miatt a Pyrostop – Felt típus beépítése üvegolvasztó kemencéknél csak a fenékrészbe indokolt. A 3. táblázat adatai szerint ezen könnyű szigetelőlap tökéletesen helyettesíteni tudná a meglevő, többszörös súlyú, s ezáltal jóval drágább hagyományos Legral szigetelő téglákat. Ez a szigetelési mód az NSZK-ban a gyakorlatban is jól bevált. Kemencék boltozatára, valamint nehezen hozzáférhető helyekre a kerámialapok helyett Pyrostop-Blanket nevű anyag javasolt. Ez nedves állapotban kerül beépítésre, s a kiszáritás után megkeményedik. A 3. táblázatban egy 25 mm vastag Pyrostop-Blanket matraccal borított boltozatnál elérhető külső falhőmérséklet és hőveszteségsökkenések láthatóak.

Kemence al- és felépítmény oldalfalak szigetelésére a nagyobb hővezetőképességű öntött tűzállóanyagok által kiváltott nagyobb termikus terhelések miatt az 1500 °C-os felhasználási hatású FIBERCHROME szigetelőanyag javasolt. Ennek beépítésekor ügyelni kell arra, hogy a függőleges fugák, valamint az üvegszint környéke szigetelés nélkül maradjanak. A 3. táblázat

második felében levő adatok az oldalfalak 50 mm vastag FIBERCHROME lappal való szigetelése esetén fellépő hőveszteség- és hőmérsékletcsökkenést szemléltetik. Az energiamegtakarítás mellett a felépítmény oldalfalak szigetelése pozitív hatással van a tűzállóanyag korróziós viselkedésére. A falhőmérséklet növekedésével a kőátalakulásnak szélesebb, kevésbé élesen elhatárolt rétege jön létre, ami a lepattogzási veszély csökkenéséhez vezet. A nagyteljesítményű hőszigetelés ezen túlmenően kedvező hatással van az üvegolvadék homogenitására, az áramlási viszonyokra, valamint az olvasztási teljesítményre.

Emellett a szigetelőanyag rendkívül kis térfogatsúlya nagymértékben lecsökkenti a szállítási, tárolási, valamint falazási költségeket is. A szigetelő lapok beépítése a hagyományos egyszerű módon acélhálóval vagy szorító vasakkal történhet.

A nagyteljesítményű szigetelés legfőbb hátránya az, hogy rendkívül megnövekszik a szigetelt falrész átlaghőmérséklete úgy, hogy a szigetelőréteg alatt a falazat vörösen sugárzó. Megnövekszik az üvegkilépés, vagy a falazatkiégés veszélye a fugákon keresztül. Falazott kemence-részeknél és boltozatnál a megfelelő tömörségű, zárt falazat ellensúlyozni tudja a hőmérséklet-

Üvegolvastó kemence hőveszteségeinek csökkentése

Megnevezés	Ribbon kemence				Vello kemence				Keményüveg kemence			
	t_1	t_e	Q	%	t_1	t_e	Q	%	t_1	t_e	Q	%
(A szigetelés jelenlegi állapotában)												
Olvasztókád fenék	1360	117	537	6,2	1360	119	389	7,7	1425	136	425	12,8
Olvasztókád oldalfalak	1450	424	2190	25,4	1450	424	1494	29,6	1510	242	605	18,2
Felépítményoldalfalak	1500	440	1966	22,7	1490	430	901	18,0	1535	442	1200	36,2
Olvasztókád boltozat	1505	184	1300	15,1	1500	201	485	9,6	1545	175	505	15,2
Munkakád falazat	1360	289	2683	30,6	1350	289	1711	35,1	1400	342	582	17,6
Össz hőveszteség:			8631	100			5040	100			3317	100
(Kerámiai rostlapokkal és matracokkal szigetelve)												
Olvasztókád fenék	1365	116	535	15,9	1365	103	363	17,5	1425	134	335	23,8
Olvasztókád oldalfalak	1455	167	496	14,8	1455	176	304	14,6	1515	186	182	12,9
Felépítmény oldalfalak	1510	171	860	25,5	1505	183	520	25,1	1540	236	273	19,4
Olvasztókád boltozat	1515	123	660	19,6	1505	170	431	20,8	1550	152	393	28,0
Munkakád boltozat	1370	164	814	24,2	1365	174	458	22,0	1410	176	224	15,9
Össz hőveszteség:			3365	100			2076	100			1407	100
Hőveszteség csökkenés:			5266	61			2964	58,9			1910	57,5
Tüzelőanyag megtakarítás (Nm ³ /h)			238	13,6			198	19,7			86,4	16,0
Szükséges mennyiség keramikus rostlapból (kg)		3250				1652				1318		

(t_1 = a falazat belső hőmérséklete °C-ban, t_e = a falazat külső hőmérséklete °C-ban,
 Q = a különböző kemencerészek hőveszteségei 10³ kJ/h-ban, Számítások Heiligenstaedt szerint – 1966)

emelkedést. A DIDIER cég mérései szerint (Glaser — 1966) a kádkövek hőszigetelése nem növeli számottevően az oldalkövek elhasználódását.

A keramikus szigetelőlapokkal elérhető 57–61%-os falveszteségsökkenés a számítások szerint mintegy 13,6–19,7%-os tüzelőanyagmegtakarítást eredményezhet a kemencéknél, ami éves viszonylatban kb. 0,66–1,82 millió m³ földgáz-mennyiséget jelent. A szükséges szigetelőlap mennyiségre fordított beruházási költség a tüzelőanyagmegtakarításból eredően a kemenceüzem 90–140 napja alatt megtérülne.

Következtetés

Az Egyesült Izzó nagyteljesítményű kádkemencéinek hőtechnikai vizsgálata azt bizonyítja, hogy megfelelő szigetelési mód és anyag megválasztásával lényegesen javítható lenne a kemencék tüzeléstechnikai hatásfoka, csökkenne a fajlagos energiaszükséglet, a külső falhőmérséklet csökkenésével pedig igen jelentős környezetkímélő hatás érhető el. Kemencerészek keramikus rostlapokkal történő szigetelése olyan mértékű energiamegtakarítást eredményezhet, mely többszörösen kompenzálja a szigetelés többeltráfordítását anélkül, hogy kedvezőtlenül befolyásolná a kemence élettartamát és szerkezetét.

IRODALOM

- [1] Glaser, W.: Thermische Isolierung an Glasschmelzöfen Sprechsaal für Keramik Glas Email Silikate (1966) Heft 7, Seite 211–218.
- [2] Feuerfest und Isolier-Produkte der Johns-Manville Int. Corp. Didier Werke, Wiesbaden.
- [3] Promat T 3 – Katalog: Wirtschaftlich konstruieren – Wärmedämmen (1974).
- [4] Boggum, P. P.: Einflüsse der Isolierung von Glanzschmelzwannen auf die Glasqualität und das Feuerfestmaterial, Glastechn. Ber. 53. (1980) Nr. 4. S. 102–110.
- [5] Korányi, I.: Üvegipari kemencék tervezése. Általános hőtechnikai számítások (1971) 1–30 o., Budapest.

Bakonyi Zoltán: Az üvegolvasztó kádkemencékben fel-lépő hőveszteségek csökkentése a szigetelés tökéletesítésével

Nagyteljesítményű kádkemencék hőtechnikai vizsgálata azt mutatja, hogy a különböző kemencerészek nem kielégítő szigetelése, valamint nagyobb hővezetőképességű öntött tűzálló anyagok alkalmazása következtében igen jelentős hőmennyiség elvész. Gazdaságossági számítások szerint a kemencefalazat hőszigetelése akkor optimális, ha a szigetelt fal külső hőmérséklete a belső falhőmérséklet 7–10%-a között adódik. Jelenleg a fenti kemencéknél ez a feltétel többnyire nem teljesül, mivel az oldalfalaknál,

a kádfenekén, a boltozatnál és a regeneratív kamráknál a bevezetett össz hőmennyiség 22–34%-a elvész.

Kerámiai rostlapok alkalmazásával, a szállítási és falazási költségek tetemes csökkenése mellett az átadott össz melegmennyiség 8–14%-a megtakarítható lenne, s a kemencekörnyezet hőmérséklete is jelentősen csökkenne.

Баконьи, З: Снижение тепловых потерь в ваннах стекло-варенных печах ТУНГСАМА с помощью улучшения их изоляции

Теплотехническое исследование ванн печей большой производительности показывают, что недостаточная изоляция отдельных частей печи, а также применение плавленных огнеупоров приводят к большим тепловым потерям.

Экономические расчёты показали, что изоляция печи оптимальна в том случае, если температура внешней поверхности стены печи равна 7–10% от температуры внутренней поверхности стены. В настоящее время у исследованных печей это условие в большинстве случаев не выдерживается так как 22–34% общего количества подведенного в печь тепла теряется через свод, стены, дно и регенеративные камеры.

Применение керамических волокнодержающих изоляционных плит даёт экономию тепла, равную 8–14% от общего количества и экономию на перевозках и работах по футерованию печи, кроме того снизится температура возле печи.

Bakonyi, Zoltán: Verminderung der in den Glasschmelzwannen auftretenden Wärmeverluste mit der Verbesserung der Wärmedämmung.

Wärmetechnische Betrachtung der Glasschmelzwannen von Hochleistung zeigt, dass infolge der nicht genügenden Isolierung der verschiedenen Wannenanteile und der Anwendung der schmelzgegossenen Feuerfest – Materialien von hoher Wärmeleitfähigkeit ganz bedeutende Wärmemenge verloren geht. Nach Wirtschaftlichkeitsberechnungen ist die Wärmedämmung einer Wannenanzustellung optimal wenn sich die Aussentemperatur der isolierten Wand zwischen 7–10% der Innenwandtemperatur ergibt. Diese Bedingung ist bei der oben erwähnten Wannen gegenwärtig nicht erfüllt, weil ca. 22–34% der gesamten zugeführten Wärmemenge durch die Seitenwände, Wannenboden, Gewölbe und Regeneratoren verloren geht. Mit der Anwendung von keramischen Faserplatten könnte, neben der ansehnlichen Verminderung der Lieferungs – und Zustellungskosten ca. 8–14% der übertragenen gesamten Wärmemenge gespart, und auch die Umgebungstemperatur der Wanne bedeutend vermindert werden.

Bakonyi, Zoltán: Redution of Heat Losses in Glassmelting Kilns by Improved Insulation

An examination on thermal balance of high output tank furnaces shows that unsatisfactory heat insulation of various tank areas, as well as the application of fused cast refractories of high thermal conductivity results in loss of considerable heat. According to feasibility studies heat insulation of furnace walling is of optimum when external temperature of insulated walling presents itself between 7–10 percent of internal wall temperature. At present this condition is not fulfilled by furnaces above, as about 22–34 percent of total heat introduced gets lost thru side walls, tank bottom, crown and regenerators. With use of ceramic fibre mats, over the considerable reduction in transport and masonry costs 8–14 percent of total transmitted heat could be saved and ambient temperature of furnace could be considerably decreased.

A kötőanyagok mikrostruktúrája 22–300 °C között végbemenő szilárduláskor*

DANJUSEVSKIJ, V. SZ. – DZSABAROV, K. A.

I. M. Gubkin Kőolaj- és Földgázkémia Ipari Intézet, Moszkva

A cementkő legfontosabb tulajdonságait ezek összporozításával és a pórusok méret szerinti eloszlásával jellemezhető mikrostruktúrával összefüggésben tanulmányoztuk. A cementkő pórus-tartománya tanulmányozásának bonyolultságát az okozta, hogy egyrészt igen kicsi volt a pórusok mérete, másrészt az idő függvényében a pórus-szerkezet nem állandó.

A különböző porozitású mintákat úgy állítottuk elő, hogy a cementeket különböző vízmennyiségekkel kevertük össze. A 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 és 0,9 vízcement tényezőjű próbatesteket mélyfúrási cement és őrlött kvarc keverékéből állítottuk elő (1. táblázat). A nagy v/c-jű habarcsok kiüledéssel szembeni stabilitását finomra őrlött diatomittal és bentonittal biztosítottuk.

Készítettünk tiszta C₃S-ből és β-C₂S-ből, valamint ezek kvarchomok és ditomit adagolású ke-

verékeivel is próbatesteket, amelyek v/c-jét 0,25–1,0 között változtattuk. A próbatesteket vízben, 22–300 °C közötti hőmérsékleten, 2–500 napon keresztül szilárdítottuk.

A póruseloszlást 4–50 000 nm tartományban nagy- és kis nyomású higanypenetrációs poroziméterrel vizsgáltuk. A nedvesedési szög A. E. Washburn képlete alapján kiszámított értéke 141,3°-ra adódott, a higany felületi feszültségére pedig 0,48 N/m értéket vettünk. A póruseloszlást a 0,1–10 nm tartományban alacsony hőmérsékletű nitrogéngáz adszorpcióval tanulmányoztuk. Az összporozítást (K) a vízzel telített és a kiszáritott cementkő-minták sűrűségkülönbsége útján határoztuk meg. A cementkő minták töretének felületét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A nyomószilárdságot és a vízáteresztő-képességet vízzel telített hengeres próbatesteken

1. táblázat

Különböző mélyfúrási cementek szövetszerkezeti és mechanikai jellemzői

Kiinduló anyag	v/c	t, °C	τ nap	δ _{ny} MPa	W 10 ⁻¹⁵ m ²	K	R _{4ti} nm
1	2	3	4	5	6	7	8
Mélyfúrási portland-cement	0,4	22	28	39,0	0,0003	0,27	28
	0,6	22	28	28,7	0,0002	0,40	31
	0,9	22	28	8,1	0,0940	0,65	51
	0,4	75	1	32,0	0,0048	0,44	31
	0,4	75	3	37,0	0,0012	0,37	24
	0,4	75	7	42,0	0,0006	0,32	19
	0,4	78	28	40,0	0,0008	0,35	20
	0,5	200	3	5,9	7,773	0,41	870
	0,5	200	90	2,3	11,24	0,48	910
	0,5	300	3	2,1	10,84	0,43	840
	0,5	300	28	0,5	7,007	0,49	690
70% cement + 30% kvarchomok	0,5	200	3	44,0	0,0005	0,40	12
	0,5	200	28	41,6	0,0010	0,39	18
	0,5	300	3	27,0	0,0035	0,40	50
	0,5	200	90	40,0	0,0060	0,46	44
70% cement + 30% diatomit	1,1	200	3	5,3	0,0386	0,72	60
	1,1	200	90	2,9	0,3204	0,72	40
	1,1	300	3	3,2	1,0730	0,78	150
	1,1	300	90	9,0	0,4971	0,74	125
75% cement + 25% bentonit	1,8	75	28	6,1	0,0076	0,78	24
	1,8	200	3	0,4	0,5570	0,82	112
	1,8	300	3	0,1	11,49	0,82	325
	1,8	300	28	0,7	2,843	0,83	250

* A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia anyagából

Különböző klinkerásványok szövetszerkezeti és mechanikai jellemzői

Klinkerásvány	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	v/c	t, °C	τ nap	$\delta_{0,7}$ MPa	W 10^{-15} m^2	K	R _{au} nm
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₃ S		0,5	120	500	18,5	0,1270	0,50	80
		0,5	200	180	20,0	0,1132	0,49	72
		0,5	300	28	23,5	0,1424	0,53	120
C ₃ S + kvarchomok	0,5	0,5	160	90	32,5	0,0001	0,45	gél
	0,8	0,5	160	2	52,5	0,0001	0,38	gél
	0,8	0,5	160	180	29,0	0,0124	0,50	25
	2,0	0,5	160	90	14,0	0,0451	0,43	68
	2,0	0,5	160	480	6,8	0,4513	0,45	350
β -C ₂ S		0,25	50	28	38,6	0,0001	0,25	gél
		0,25	50	60	60,0	0,0001	0,24	gél
		0,50	160	28	15,0	0,0049	0,49	27
		0,50	200	28	11,0	81,60	0,52	3520
β -C ₂ S + kvarchomok	0,5	0,50	160	28	14,5	0,0014	0,53	25
	0,5	0,50	200	28	14,5	0,0150	0,61	52
	0,5	0,50	300	180	24,0	0,0563	0,59	0,63
	0,8	0,50	300	180	33,0	0,0283	0,60	0,45
β -C ₂ S + diatomit	0,5	1,00	160	28	2,0	0,0111	0,65	0,25
	0,8	1,00	160	28	7,9	0,0090	0,60	0,30

3. táblázat

A „cementkő” szövetszerkezetének morfológiai osztályozása

Típus	Gél	Kisméretű kristályos	Közepes méretű kristályos	Nagyméretű kristályos	
A keletkező fázis	CSH(II) CSH(I)	C ₃ S ₆ H ₅ (tobermorit) C ₃ S ₁₂ H ₉ (girolit) C ₆ S ₁₀ H ₃ (truszkovit)	C ₃ S ₅ H (xonotlit) CSH(A) C ₃ SH ₂ (trikalcium-szilikát-hidrát)	α és γ C ₂ SH _n ; dikalcium-szilikát-hidrát	C ₆ S ₃ H (γ -fázis)
A pórusok sugara nm Vízáteresztőképesség	1 – 10 10 ⁻⁴	20 – 60 10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	80 – 150 10 ⁻² – 1	300 – 2000 1 – 20	3000 – 5000 50 – 150

határoztuk meg. A cement hidratációjának mértékét, valamint a hidratációs termékek fázisösszetételét differenciál termoanalitikai módszerrel, és röntgen diffraktometrikusan tanulmányoztuk.

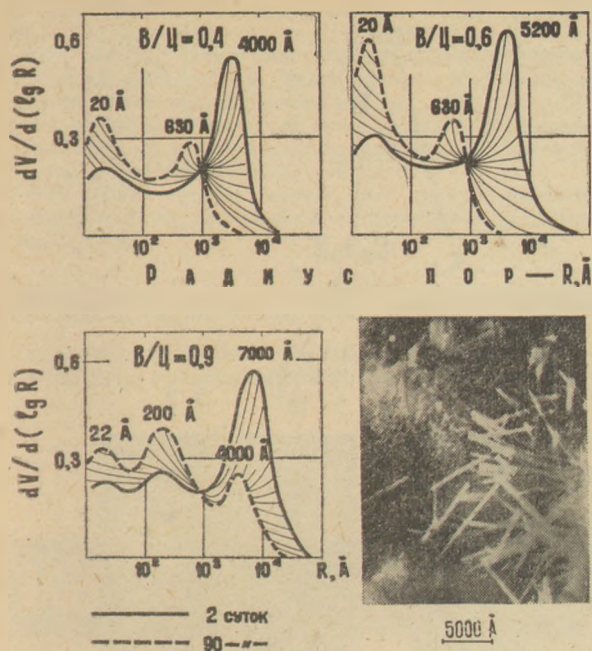
Az 1. és a 2. táblázatban néhány jellemző cementkő minta szilárdsági, vízáteresztőképességi, porozitási és átlagos pórusméret adatait közöljük.

A közönséges hőmérsékleten szilárdult cementkő vizsgálati eredményei megerősítik a jól ismert Powers-modellt (1960). Viszonylag állandó méretű ($R = 1,5 - 3,0$ nm) és térfogatú „gélpórus” jelentkezik, ezen kívül „kapillaris pórusok”, amelyek mérete és térfogata a cementkő vízcement-tényezőjétől és a hidratáció mértékétől függ. Ezeken kívül egy harmadik, a Powers-modellben nem tárgyalt pórustípus is megfigyelhető, amelyeket „közbenső pórusok”-nak nevezhetünk.

Ezek a pórusok a „gél-” és „kapillaris” pórusokkal egyidejűleg jelentkezhetnek.

A „közbenső pórusok” mérete (20 – 30 nm) a szilárdulási feltételektől és a hidratáció mértékétől függ. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok tanúsága szerint a „közbenső pórusok” nyújtott, hasábalakú kristályok keletkezése révén jönnek létre, amelyek lehetnek kalcium-aluminátszulfát-hidrátok, tobermorit, vagy egyéb vegyületek (1. ábra).

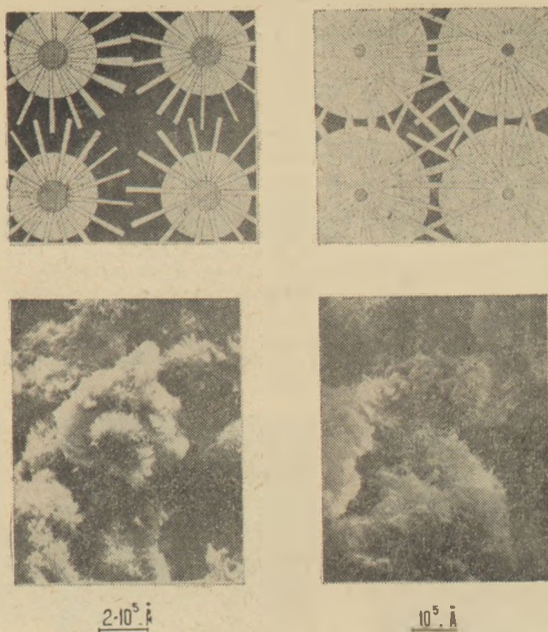
A szilárdulási idő és hőmérséklet növelésével a cementkő szilárdsága csökken, vízáteresztőképessége pedig növekszik. Ez a végbemenő szilárdulási folyamat hatására a cementkő „mikrostruktúrájában” bekövetkező változással van összefüggésben. A 100 °C fölötti tartományban kialakuló mikrostruktúrára az a jellemző, hogy ebben csak egyfajta porozitás-típusnak van meg-



1. ábra. A 22 °C-on szilárduló cement szövetszerkezete. Mélyfűrészi cement

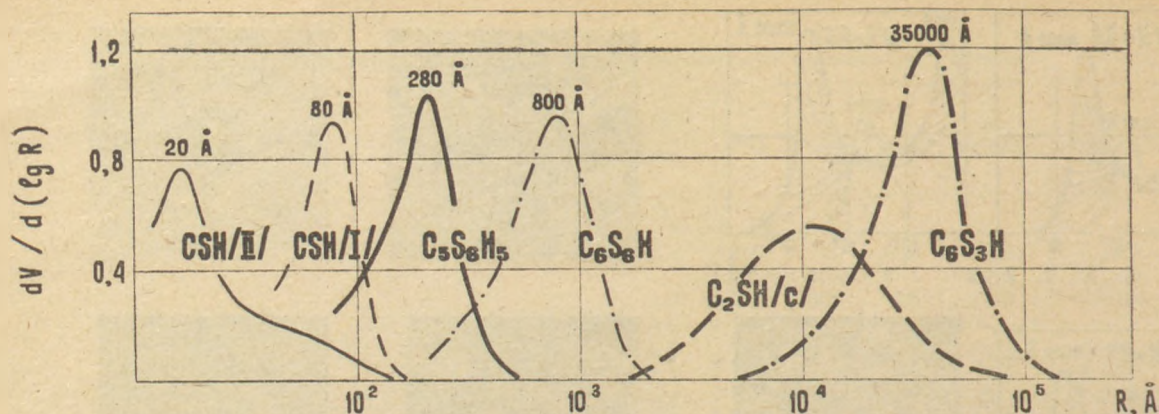
határozó szerepe. Az ilyen mikrostruktúrájú minták póruseloszlás görbéin egy maximum található, amelynek szélessége és szimmetriája a hidratáció mértékétől, valamint a mikroszerkezet „egyenműségétől” függ, azaz a hidratációs termékek mennyiségétől és geometriai jellemzőitől. A „legegyszerűbb”, egy fázisból álló mikrostruktúrákat éles maximum jellemzi, amelyeknek helyzete ezek térfogati koncentrációjától, a részecskék átlagméretétől és a hidratációs termékek alakjától függ. Magasabb hőmérsékleteken a szilikát kötőanyagokból a hidratáció kezdeti szakaszában szintén $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$ fázis képződik. A későbbiek folyamán azonban ez a fázis, változó sebességgel, viszonylag nagyobb méretű, jellegzetes morfológiájú kalcium-szilikát-hidrátokká alakul át. 120 °C-nál magasabb hőmérsékleten a gélek átkristályosodása olyan gyorsan megy végbe, hogy a „mikrostruktúrában” már néhány napos szilárdulás után sem lehet „gélporozitást” kimutatni. Másrészt viszont a hidratációs folyamat felgyorsulása elősegíti a „kapillaris pórusok” tartományának összenövését is, aminek következtében az ilyen mikrostruktúrával rendelkező mintákról készített póruseloszlás görbéken a „kapillaris pórusok”-ra jellemző maximum nem figyelhető meg.

A fázisanalízis vizsgálatok azt bizonyítják, hogy 295–573 K hőmérsékleti határok között a szerkezet kialakításában résztvevő legfontosabb kalcium-szilikát-hidrátok a következők: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ típusú tobermorit, $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tí-



pusú xonotlit, és $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -hidrátok, valamint az γ -fázis ($6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Néhány kötőanyag összetétel és autokláv-kezelés kiválasztásával sikerült tiszta, egyfázisú mikrostruktúrákat szintetizálnunk és meghatározni az ezekre jellemző pórusátmérőt (R), valamint a vízáteresztőképeséget (W). Ennek alapján kidolgoztuk a cement-kőre vonatkozó, ún. morfogenetikus osztályozási módszert” (3. táblázat); ennek lényege az, hogy a legkisebb méretű pórusokat a $\text{CaO-SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ típusú, a legnagyobb méretűeket pedig a $2\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ típusú szilikáthidrát szerkezetek alakítják ki (2. ábra).

Ennek megfelelően változnak a „mikrostruktúra” mechanikai jellemzői. A szuszpenzió koncentrációjának változása valamennyi fázisnál növeli vagy csökkenti a kialakuló mikrostruktúrában levő pórusok méreteit a 3. táblázatban megadott határok között. Ezzel analóg a cement-kő vízáteresztő képességének változása, mivel ez – mint ahogy erre Danjusevszkij és Dzsabarov (1974) rámutattak – főleg a pórusok méretétől függ. A szilárdságot alapvetően az összporozitás határozza meg, ezért a víz – szilárdanyag tényező változása erre lényegesen nagyobb hatást gyakorol, mint a vízáteresztő képességre. A portland-cement-típusú többkomponensű kötőanyagok szilárdulásakor polikristályos „mikrostruktúra” jön létre. Azonban a pórusszerkezet-, valamint a fázisösszetétel vizsgálatok eredményei azt bizonyítják, hogy az esetek többségében lehetőség van a mikrostruktúra kialakításában döntő szerepet játszó fázis kiválasztására, amely alapvetően



CSH/I/



C₅S₆H₅



C₆S₆H



C₆S₃H

2. ábra. A különböző kalcium-szilikát-hidrátok szövetszerkezete

meghatározza a megszilárdult cement egyes paramétereit. A „mellékfázisok” mennyiségüktől, és az osztályba sorolásukra szolgáló táblázathoz (3. táblázat) elfoglalt helyüktől függően növelhetik, vagy csökkenthetik a pórusok méretét.

Példaként megemlítjük, hogy a cement – homok keverék 300 °C-on való szilárdulásakor kevert xonotlit – truszkovit szerkezet jön létre (1. táblázat). A truszkovit „mellékalkotó” jelenlétét az bizonyítja, hogy az így kialakult „mikrostruktúrában” a pórusok mérete kisebb, mintha azok csupán xonotlitből épülnének fel ($R = 100$ nm).

Így az ismertetett osztályozási rendszert bonyolult, több komponensből álló „mikrostruktúrák” vizsgálatára is lehet alkalmazni.

IRODALOM

- [1] Powers, T.: Int. Symp. Chem. Cement. 1964.
- [2] Danjusevskij, V. Sz., Dzsabarov, K. A. (1974) Nyefťanoe hozjasztvo. 12. p. 12.

Danjusevskij, V. Sz. – Dzsabarov, K. A.: Kötőanyagok mikroszerkezete 22–300 °C hőmérsékleten való szilárduláskor

Tiszta klinkerásványokból (C_3S , béta- és gamma- C_2S), valamint ezek őrlött kvarccal készített keverékeiből a szuszpenzió koncentrációjának széles határok közötti (víz: szilárdanyag = 0,3–1,8) változtatásával 22–300 °C közötti hőmérsékleten és 1–1200 kp/cm² nyomáson

1 naptól 2 évig terjedő időtartamú kezeléssel több mint százféle mesterséges követ állítottunk elő, melyeket scanning elektronmikroszkópia, higanyporozimetria, nitrogénadszorpció, röntgen szerkezeti elemzés és DTA segítségével vizsgáltunk.

Megállapítottuk, hogy a 100 °C-on szilárduló cementben általános esetben háromféle pórus lehet: a gélpórusok, a közbenső- és a kapilláris pórusok. A 100 °C felett kialakuló szerkezetek, ettől eltérően, döntően egy pórusfajtaival jellemezhetők.

Összefüggést találtunk a fázisösszetétel, a pórusok morfológiája és a szerkezet mechanikai tulajdonságai között. Ennek alapján kidolgoztuk a cementköben kialakuló szerkezetek morfogenetikus osztályozását.

Данюшевский, В. С. — Джабаров, К. А.: Микроструктура вяжущих веществ при температурах твердения 22–300 °C

С использованием растровой электронной микроскопии, ртутной порометрии, сорбции азота, а также рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа изучено более ста разновидностей искусственного камня, синтезированного из чистых клинкерных минералов.

Danjusevskij, V. Sz. – Dzsabarov, K. A.: Die Mikrostruktur von Bindemitteln bei der Erhärtung im Temperaturbereich 22–300 °C.

Aus reinen Klinkermineralen, sowie aus Mischungen deren mit gemahlten Quarzmehl (C_3S , beta und gamma C_2S) wurden mehr, als hundert Kunststeine mit der Veränderung der Konzentration der Suspension (Wasser: Feststoffverhältnis = 0,3–1,8), bei den Temperaturen zwischen 22–300 °C und bei den Drücken zwischen 1–1200 kp/cm², unter der Behandlungsdauer ab 1-Tag bis 2 Jahre hergestellt, die durch SEM, Quecksilberporosimetrie, Stickstoffadsorption, Röntgenanalyse und DTA untersucht.

Es wurde festgestellt, dass in dem erhärtenden Zementstein bei 100 °C im allgemeinen dreierlei Poren vor-

kommen Können: Gelporen, Mittlere-, und Kapillarporen.

Die oberhalb von 100 °C ausgestaltene Strukturen können abweichend von dieser entscheidend durch einzelne Porenart charakterisiert werden.

Es wurde Zusammenhang zwischen den Phasenzusammensetzung, Porenmorphologie und den mechanischen Eigenschaften der Struktur gefunden.

Auf Grund dessen wurde das morphogenetische Klassieren der im Zementstein ausgestalteten Strukturen ausgearbeitet.

Danyushevskii, V. S. – Dzhabarov, K. A.: Microstructure of Binders during Hardening at 22 – 300 °C

More than hundred kinds of artificial stones were prepared of pure clinker minerals (C_3S , β - and γ - C_2S) as well as of

their mixtures with ground quartz, changing the suspension concentration in a wide range (water: solid = 0,3 – 1,8), at 22 – 300 °C temperatures and 1 – 1200 kp/cm² pressure the treatment lasting from 1 day to 2 years. These samples were investigated by scanning electron microscope, Hg-porosimetry, nitrogen adsorption, x-ray structural analysis and DTA.

It was stated that generally three types of pores may be present in cements hardening at 100 °C: gel-pores, intermediate pores and capillary ones. The structures forming over 100 °C, however, can mainly be characterized by one type of pore only.

Relationships were found between the phase composition, morphology of pores and the mechanical properties of the structure. Based on this the morphogenetic classification of the structures forming in cement stone was elaborated.

Könyvismertetés

Beke Béla professzor könyve, **THE PROCESS OF FINE GRINDING**, az Akadémiai Kiadó gondozásában 1981-ben jelent meg. A mű terjedelme 150 oldal.

A világ energiaszükségletéről megbízható statisztikák nincsenek, de a legtöbb becslés az aprítás és őrlés részesedését a felhasználásból ~5%-ra teszi. E két művelettel az ipar számos területén találkozunk; a cementiparban, a szilikátiparban, az ásványelőkészítés, a vegyipar és kohászat számos területén az aprítási és őrlési technológiáknak meghatározó jelentőségük van. Az őrlésnek és a finomőrlésnek különösen nagy az energiaszükséglete, éppen ezért folyamatuknak a fizikai, a fizikai kémia, a mechanika törvényeinek segítségével való vizsgálata a jövő energiatakarékos őrlési technológiáinak kialakításánál nyújt biztos eligazítást.

Az aprító és őrleberendezésekről, működésükről számos kiváló szakkönyv jelent meg. A szerző az előszóban leszögezi, hogy az eddigi szakkönyvekben kevés szó esik az aprítandó, őrleendő anyagokról, az azokban végbemenő fizikai és fizikai kémiai változásokról. Pedig a műveletek célja a megfelelő változások előidézése, vagy a felesleges energiaszükséglet megakadályozása érdekében bizonyos változások elkerülése.

A mű húsz fejezetre oszlik.

Az őrlés és a finomőrlés folyamatával foglalkozik az első, második,

harmadik, negyedik, ötödik, hatodik, hetedik, nyolcadik, tizedik, tizenegyedik, tizenhatodik és a tizenhetedik fejezet. Ezek közül több fejezetben tudományos munkásságának eredményeit is összefoglalja, így az őrlés kinetikája, az anyagok őrölhetősége, keverékanyagok őrölhetősége, energiaszükséglet és hatásfok, körfolyamatos őrlés, finom őrlés gyakorlati módszerei és a nagyon finom őrlés című fejezetekben. Számos új tudományos eredmény közül ki kell emelni azt a felismerést, hogy a Rosin – Rammler függvény n állandóját az anyagok őrölhetőségére jellemző mérőszámnak tekinti, azt egyenletességi tényezőnek nevezi. Ezt a felismerést számos saját és a szakirodalomban található kísérleti eredményekkel igazolja. Az egyenletességi tényező nagysága meghatározó az őrlés kinetikájára, az energia túladagolás hatására létrejövő agglomerációra; végül a (8.2) és (8.3) összefüggések értelmében az energiaszükséglet nagyságára.

Az őrlés és finomőrlés folyamatával foglalkozó fejezetek között a körfolyamatos őrlés tárgyalása előtt a legmodernebb felfogásban az osztályozással és mérőszámaival a kilencedik fejezetben foglalkozik.

Négy fejezetben, a tizenkettedikben, tizenharmadikban, tizenegyedikben és tizenötödikben, a dobmalomok, a gyűrűsmalomok és az ütessel működő malomok mechanikájával és az ezekben végbemenő folyamatokkal az őrleendő anyagok

tulajdonságainak figyelembevételével foglalkozik. — A tizennyolcadik fejezetben az osztályozó berendezésekben végbemenő folyamatokat tárgyalja.

A technológia követelmények kielégítése című tizenkilencedik fejezetben a szerző főleg a cementek és cement nyersanyagok őrlésével kapcsolatos gazdag tapasztalatait foglalja össze.

Az utolsó, huszadik fejezetben az őrlés perspektívájával a kapacitás növelése, a beruházási költségek csökkentése, az energiatakarékoság, a fokozódó minőségi követelmények kielégítése és a számítógépes folyamatirányítás bevezetése szempontjából foglalkozik.

A mű Beke professzor eddigi munkásságának összegezése. 137 szakirodalomra hivatkozik. A szerző ezek mindegyikét az előszóban közölt célkitűzésnek megfelelően feldolgozta. A szakirodalmi feldolgozás és a saját tudományos eredmények egységes egészet képeznek, ez utóbbiak részben az eddigi eredmények továbbfolytatásai, de elsősorban a tudományterület új alapokra való helyezését jelentik.

A könyv tanulmányozása tudományos kutatóknak, szakmájukat magas szinten művelő szakembereknek, egyetemi hallgatóknak ajánlható. Rendszeres tanulmányozásával magasabb szakmai színvonal érhető el, és további kutató munkára ösztönöz.

Dr. Pethő Szilveszter

Kőzetek konzerválása*

K E R T É S Z P Á L

Budapesti Műszaki Egyetem,

A kőzetek konzerválásával az a célunk, hogy a kőzettulajdonságokat egy, a kezelési időponttól számított időtartamon belül úgy változtassuk, hogy azok végig a szükséges minimális szintnél kedvezőbbek legyenek, vagy pedig, hogy a tulajdonságromlás további folyamatát lassítsuk. A konzerválásnak így alapvetően két lehetősége van: vagy magukat a tulajdonságváltoztató hatásokat, vagy azok érényesülését korlátozzuk úgy, hogy a mállási sebesség csökkenjék, vagy pedig a kőzettulajdonságokat változtatjuk úgy, hogy a változatlanul tekinthető hatások mellett a további romlás esetén se csökkenjék a kívánt időtartamon belül a kőzettulajdonság egy minimális érték alá.

Az első feltétel kielégítéséhez vizsgálunk és elemeznünk kell a mállást előidéző hatásokat és a kőzetnek azon tulajdonságait, amelyek miatt a konzerválás szükségessé válik. Jelenleg kőzetkonzerválással általában csak akkor foglalkozunk, ha a kőzetfelület összefüggése károsodik, térfogatvesztés lép fel és az eredeti kőzetfelület vagy ornamentika már nem érvényesül; műemlék esetén így a megmunkálás művészi értéke is veszendőbe megy. A kőzetfelületek e fellazulása a szilárdság lokális vagy mélyreható csökkenését jelzi, ezért a konzerválás feltételének a szilárdságcsökkenést szoktuk tekinteni, egy feltételezett kiindulási állapothoz viszonyítva. Ritkán vesszük figyelembe a kőzet egyéb tulajdonságainak változását, például az elszíneződést, vagy a felület jellegének (fényének) olyan elváltozását, amely csak az esztétikai élményt károsítja.

A mállási hatások közül épületeken és azok szabad térben levő elemein a legfontosabbnak azok tekinthetők, amelyek vízzel kapcsolatosak (fagy, vegyi és szerves hatások). A felület víztaszítóvá tételével a víz behatolását korlátozzuk és így a további mállás lehetőségét csökkentjük.

A konzerválás szükségességét mostanáig jobbra csak szemlélettel állapították meg, az épületen alkalmazott diagnosztikai módszerek még nincsenek olyan stádiumban, hogy a konzerválás

mértékére és az alkalmazandó kezelőszerre egyértelmű utalást adhassanak. Közvetlenül az állapítható meg, hogy a károsodott kőzetfelületen szilárdítás vagy víztaszítóvátétel szükséges-e, vagy pedig a konzerválásnak mindkét feladatot el kell-e látnia. A konzerválással kapcsolatosan még sok gyakorlati tapasztalatra van szükség; a ténylegesen elvégzett kezelések szemléleti megfigyelésével sajnos csak évtizedes távlatokban kaphatunk felvilágosítást annak eredményességéről. Ezért feltétlenül szükséges a kezelés hatásosságának előzetes vizsgálata

- a kőzeten végbemenő kőzettani jellegű változások műszeres (pl. elektronmikroszkópos) vizsgálatával
- az épületre véglegesen vagy kísérleti jelleggel felhordott kezelésen végzett észlelések extrapolálásával
- a kísérleti jelleggel felhordott kezelés laboratóriumi vizsgálatával.

A hatásosság vizsgálatának kőzettani jellegű módszerei nem alakultak még ki; így például még az is kérdéses, hogy egy víztaszító kezelés pásztázó elektronmikroszkópos felvételén a szilikonhártya szakadása káros-e, avagy pedig éppen a pára át-bocsátást lehetővé tevő, szükséges jelenség.

A tényleges időjárási hatásoknak megfelelő környezetben végzett helyszíni eredményei várhatóan híven jelzik majd a kezelés hatásosságát, de az értékelés csak több évi megfigyelés alapján lehetséges. Így a hazai kutatások részére egyelőre csak a sok problémával terhelt laboratóriumi kísérletek adhatnak kézzelfogható, gyors eredményt. Mivel erre nézve a külföldi, vagy nemzetközi (pl. Rilem, 1978) előírások legfeljebb vizsgálat felsorolást tartalmaznak, mind a vizsgálati tervet, mind a különleges vizsgálati módszereket egyedileg kell kidolgozni.

A BME Építészetelméleti és Építészettörténeti Intézetének Műemlékvédelmi Osztálya, valamint a BME Ásvány- és Földtani Tanszéke közös kutatásának keretében kísérletsorozat készült Marek I. közreműködésével magyarországi durva mészkövön és riolittufán végzendő kezelés hatásosságának minősítésére, 13 kezelőszerrel. A ku-

* A XIII. Szilikátipari és Szilikátudományi Konferencia anyagából

Durva mészkő tulajdonságváltozása b és c kezelőszerszerrel való kezelés következtében

DURVA MÉSzkő	Kezeletlen állapot		5 másodperces			15 perces		
			kezelési utáni állapot					
	T ₀	λ	T ₁	λ	β	T ₂	λ	β
C KEZELÉSSSEL								
vízfelszívás V%								
telítés után	24,5	1,00	0,3	1,00	0,01	0,4	1,00	0,02
8 fagy után	24,8	1,01	0,7	2,41	0,03	0,7	1,81	0,03
16 fagy után	26,0	1,06	1,7	5,20	0,07	1,2	3,21	0,05
25 fagy után	24,3	0,99	1,7	5,30	0,07	1,3	3,56	0,05
Shore visszapattanás, D								
légszárazon*	3,9	1,00	3,0	1,00	0,76	2,4	1,00	0,61
légszárazon			2,7	0,90	—	3,4	1,42	—
telítés után	2,2	0,56	2,5	0,83	1,14	3,0	1,25	1,36
8 fagy után	1,0	0,26	2,7	0,90	2,70	3,5	1,46	3,50
16 fagy után	2,8	0,71	2,1	0,70	0,75	0,4	0,17	0,14
25 fagy után	0,0	0,00	2,6	0,87	—	3,0	1,25	—
húzószilárdság MPa								
légszárazon	1,7	1,00						
légszárazon			1,3	1,00	0,76	1,3	1,00	0,76
telítés után	0,7	0,43	1,0	0,72	1,42	0,9	0,72	1,29
25 fagy után	0,3	0,17	1,1	0,84	3,67	1,0	0,78	3,33
B KEZELÉSSSEL								
vízfelszívás V%								
telítés után	24,5	1,00	10,8	1,00	0,44	18,8	1,00	0,76
8 fagy után	24,8	1,01	17,4	1,62	0,70	27,9	1,48	1,12
16 fagy után	26,0	1,06	17,6	1,62	0,67	29,4	1,56	1,13
25 fagy után	24,3	0,99	18,1	1,67	0,74	17,3	0,92	0,71
Shore visszapattanás, D								
légszárazon*	3,9	1,00	2,9	1,00	0,74	2,4	1,00	0,61
légszárazon		2	2,5	0,86	—	4,0	1,67	—
telítés után	2,2	0,56	2,0	0,69	0,91	2,3	0,96	1,04
8 fagy után	1,0	0,26	3,8	1,31	3,80	1,9	0,79	1,90
16 fagy után	2,8	0,71	1,0	0,34	0,35	0,6	0,25	0,21
25 fagy után	0,0	0,00	2,3	0,79	—	0,0	0,00	—
húzószilárdság MPa								
légszárazon	1,7	1,00						
légszárazon			1,3	1,00	0,76	1,2	1,00	0,76
telítés után	0,7	0,43	0,6	0,49	0,85	0,6	0,52	0,85
25 fagy után	0,3	0,17	0,4	0,30	1,33	0,2	0,13	0,67

* kezeletlenül

tatási jelentés (ÁFT, 1980) a vizsgálati értékelést a minőségjelző mérőszámok alkalmazásával a kezelőszerek alkalmassági sorrendjével adta meg. A következőkben a vizsgálatokból leolvasható egyéb következtetéseket foglaljuk össze.

A laboratóriumi vizsgálatok tervezése során

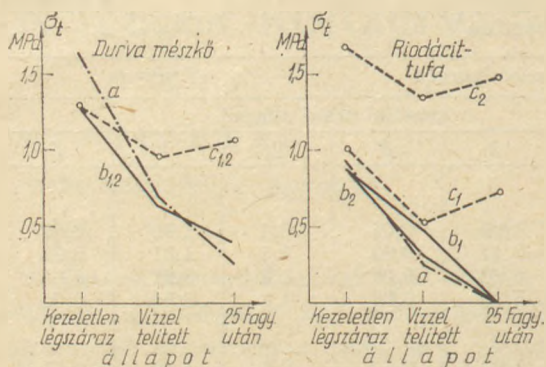
- a laboratóriumi kezelés módszereit
- a közet változásait jól követő, ún. jelző-tulajdonságokat
- a valósággal összevethető eredményeket biztosító modellhatásokat

kellett kiválasztani. A vizsgálati terv szerint a kezelést 5 másodperc és 15 perc időtartammal végeztük, jelzőtulajdonságként a testsűrűséget, a vízfelszívást és cseppelszívást, valamint a Shore-féle visszapattanást és a húzószilárdságot határoztuk meg. A modellhatást a víztelítés, valamint a 8, 16 és 25 ciklusos fagyasztás képviselte.

Az 1. táblázaton példaképpen a vizsgálati rend-

szere, egy közetre és két kezelőszere adjuk meg három vizsgálat eredményét, valamint az alapállapothoz viszonyított MSZ 18289/1 szerinti változási jellemzőt (λ), valamint az azonos modellhatás elszívódése utáni kezelt és kezeletlen minták vizsgálati eredményének viszonyát (β). A két kezelőszereből a 13 vizsgált közül egy kevésbé kedvező (b) és egy igen jó (c) hatású. Az 1 jelű kezelés 5 másodperces, a 2 jelű pedig 15 perces időtartamú volt.

A táblázatból megállapítható, hogy a kezelés időtartama nem egyforma hatású: durva mészkőn a húzószilárdságban alig észlelhető a különbség, míg a vízfelszívásnál a b kezelés után jelentős a különbség: éppen a sokáig telített próbatestek vettek fel viszonylag több vizet. Jelentős különbség adódik a víztaszítás mértékében a két kezelőszere között: a b kezelőszere csak bizonyos állapotban javította (legfőleg 56%-



1. ábra. Húzószilárdság változása kezeletlen (a), valamint kezelésszerrel kezelt (b és c) mintákon, két (1, 2) telítési módszerrel

kal) a víztaszítást, a c kezelésszeren azonban minden vizsgált állapotban 90%-nál jobb eredményt kaptunk. A roncsolásmentes Shore visszapattanás eredményein is jól követhető a változás.

Az 1. és 2. ábrán a két kőzetfajta vízfelszívásának és húzószilárdságának változását követhetjük a különböző állapotokban. A durva mészkő szilárdsága kezeletlenül 25 fagy ciklus hatására jelentősen csökken ($\lambda = 0,17$), a kezelésszerek hatása független a kezelés módjától, a b kezelésszer gyakorlatilag hatástalan, a c kezelésszer hatása 25 fagy ciklusnál jelentős ($\beta = 3,7$). A riodácittufán a szilárdítás szempontjából hasonló jellegű, de sokkal intenzívebb a c kezelésszer hatása, különösen a hosszabb kezelésnél, a b szintén hatástalan.

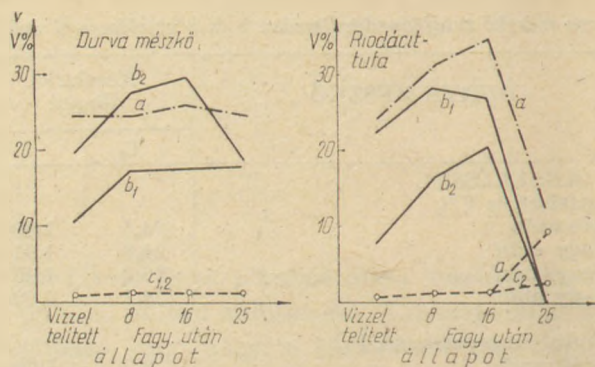
A víztaszítás változása a 2. ábrából olvasható le, ez mindkét kőzeten és kezelésszerrel függ a kezelés módjától, de az értékelést a fagyasztás során fellépő tömegveszteség zavarja.

Az alkalmazott vizsgálati tervvel a konzerválás hatásosságának időbeli változása jól megállapítható, az eredmények a gyakorlati tapasztalatokkal összevethetők. Tekintettel arra, hogy egyes esetekben a kezelés módja (ideje) az eredményeket lényegesen befolyásolhatja, még tisztázni kell azt, hogy mely vizsgált, vagy esetleg az eddigiektől eltérő kezelési módszer tekinthető mértékadónak. Egyébként a módszer a konzerválás hatásosságának megítélésére alkalmas.

Kertész Pál: Kőzetek konzerválása

A környezeti ártalmak fokozódásával egyre nagyobb mértékben károsodnak a természetes kőzetekből készült újabb és régi kövelemek. Ezek konzerválása utólagos beavatkozásként vagy a beépítéssel egyidejűleg alkalmazva esztétikai megjelenésüket vagy épségüket javítja; tartósságukat fokozza és így meghosszabbítja az egyéb beavatkozások (pl. javítás, csere, tisztítás) közötti időtartamot. Mivel a kőzetek mállása és így a konzerválás lehetőségei a kőzetek kőzettani összetételével, szerkezetével függnek össze, a dolgozat e szempontból elemzi a kérdést.

Tárgyalásra kerül a kőzetek mállási folyamata, vala-



2. ábra. Vízfelszívás változása kezeletlen (a), valamint kezelésszerrel kezelt (b és c) mintákon, két (1, 2) telítési módszerrel

mint a konzerválószer szerepe a mállási folyamatban, mint a hatáskorlátozás, illetőleg a tulajdonságjavítás tényezője. Ezen belül különválasztható a víztaszító és a szilárdító szerek vagy ezek kombinációinak hatása.

A dolgozatban bemutatjuk a konzerválással kapcsolatos közetvizsgálatok célkitűzéseit. Ezen belül a vizsgálati lehetőségeket tárgyaljuk

- a konzerválás szükségességének megállapítására
- a konzerválási módszer kiválasztására
- az alkalmazott konzerválás hatásosságának és ártalmatlanságának meghatározására.

Кермес, П.: Консервация строительных камней

С увеличением вредного воздействия окружающей среды все в большей мере претерпевают ущерб уже встроенные, старые каменные детали и новые каменные элементы, изготовленные из природных каменных пород. Их консервация в процессе стройки или позже путем вмешательства в значительной мере влияет на их состояние с эстетической точки зрения, увеличивает их стойкость и, таким образом, увеличивает период времени между исполнением вынужденных работ, связанных с заменой элементов, их исправлением и чисткой. Ослабление пород и возможность консервации зависит от конструкции пород, их петрографического состава, поэтому в докладе вопрос консервации рассматривается именно с этой точки зрения.

Обсуждаются вопросы процесса выветривания пород, а также роль средств консервации в процессе выветривания как факта ограничения протекания этого процесса и улучшения свойств консервации. В данном случае следует рассматривать отдельно эффект водоотталкивающих и упрочняющих веществ или их комбинации.

В докладе описываются также испытания каменных пород, связанные с консервацией и намеченные на будущее. В связи с этим обсуждаются возможности испытаний

- по определению необходимости консервации
- по выбору метода консервации
- по определению эффективности применения и безвредности примененной консервации.

Kertész, Pál: Konservierung der Bausteine.

Mit der Zunahme der Umweltverunreinigungen werden die aus Naturstein hergestellten – ältere oder neue – Steinelemente immer mehr beschädigt. Deren Konservierung (als eine nachträgliche Eingreifung oder bei dem Einbau durchgeführt) kann ihre esthetische Wirkung hervorheben, ihre Dauerhaftigkeit verlängern und so kann der Zeitraum zwischen den sonst nötigen Eingriffen (z. B. Reinigung, Ausbesserung, Austausch) verlängert werden. Da die Zersetzung der Gesteine und so die Möglichkeiten deren Konservierung von Zusammensetzung und Struktur der Gesteine abhängig sind, werden in dieser Arbeit diese Aspekte hervorgehoben.

Es wird der Zersetzungs Vorgang und die Rolle der Konservierungsmittel in den Gesteinen behandelt, die zur

Verfestigung oder Hydrophobie der Gesteine beitragen. Die Arbeit zeigt die Zielsetzungen der Gesteinsprüfungen in diesem Gebiet, die

- für die Bestimmung der Notwendigkeit der Konservierung
 - für die Auswahl der Konservierungsmethode
 - für die Bestimmung der vorteilhaften und nachteilhaften Wirkung der Konservierung
- durchgeführt werden können.

Kertész, Pál: Conservation of Building Stones

The building elements, made of natural stones suffer with the growth of the unfavourable environmental influences an increasing deterioration. The conservation of these stones - executed on a damaged building or on

the new surface - can restore the aesthetic effect or their compactness as well as augment their durability and extend the periods between other, needed interventions (clearing, repairing, changing).

The deterioration of stones and the possibility of their conservation are in connection with the petrological composition and structure, this paper deals with this aspect of the problem. The process of alteration and the role of conservation is analysed using strengthening or water-repellent agents.

The paper presents the aims in rock testing connected with conservation and deals with the testing possibilities

- for determining the necessity of conservation
- for the choice of an appropriate conservation method
- for determining the efficiency and harmlessness of the executed conservation.

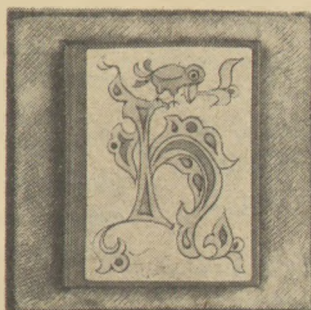
Könyvismertetés

Miniatűrök

Porcelán borítású „mini” könyv
Hollóházáról

Az ember kezébe vesz egy gyufásdoboznál is kisebb méretű könyvet. Ámul a parány szépségén, karcsú testén, köntösének művességén, pontnyi betűin, aztán azt mondja: „szép, szép, de mire jó?” Gyanítja, hogy már a parány őseit sem praktikus megfontolás szülte több száz évvel ezelőtt. Inkább hivatkozást, jobb esetben a szépségnek, különösnek hozott áldozatot sejt a dolog mögött. Gyakorlati értékét alig foghatja fel, de a miniatűr csodálni mégsem szűnik. Eleganciája, az alkotó tehetség varázsa rabul tartja. „Puxus Oppidanus” talán éppen ilyen gyönyörűséges könyvet mentett ki a lángoló házból, életét kozkáztatva...

Ám az is lehet, hogy vallási buzgalom hívta életre. A ma ismert legősibb miniatűr könyv a VIII. századból maradt ránk. A Koránt tartalmazza. A könyvnyomtatás korát nyolcszáz évvel megelőző alkotás 17×22 milliméter méretű. Betűit tüvel formálták. Spanyolországban bukkantak rá alig másfél évtizede. És bár a „törpe” Korán előállítása óta megszámlálhatatlanul sok méretű, tematikájú, miniatűr vagy mikro könyv készült a világon, gyakorlati értéke máig - a szakmai próbatétel mellett - az, hogy kis helyen elfér. Mert nákszemesnyi betűt olvasni korunk jól csiszolt nagytitkaival sem élmény. Így hát a mini könyv hobbisták kegyeltje, szenvedélye és a kiadók büvészmutatóványa. Világrekordok születnek és halnak meg. Ez idő tájt a Lipcsében 1971-ben kiadott



Képes ABC tartja a világrekordot. A gyufafejnél nem nagyobb mikro könyv mérete: 3×2,5 milliméter! Csak csipesszel kezelhető.

A 40×50 milliméteres „óriások” ma már tucat száma kaphatók, nem jelentenek érdekességet. Legfeljebb, ha parányi testüket különleges öltözet borítja, felfigyelnek rá. A szép külső, a miniatűrök esetében, a legritkábban utal a tartalomra. Tőle független, öncélú dísz. Mini könyvek borítására ezerféle anyagot használnak, így mindenféle bőrt, ezüstöt, műanyagot, pergament, papírt, aranyat, csontot, gyöngyházat stb. Porcelánt a legkevésbé. Ezért is váltott ki nagy érdeklődést a Miskolci Miniatűr-könyv Gyűjtők Klubja kezdeményezésére talpig porcelánban megjelentetett 40×50 milliméternyi miniatűr. A kiadás éve 1979. A könyv a Hollóházi Porcelángyár történetét mondja el. Írója dr. Sikota Győző, a FIM művészeti vezetője, akinek ez a második miniatűrje. Néhány évvel ezelőtt kiadott, a Herendi Porcelángyár történetét megörökítő „minije” „Az év legszebb könyve” c. kiállításon nívódíjat kapott, pedig azon még csak egy parányi porcelán rózsácska képviselte a gyár

márkáját. A könyv - éppen díszítésének különössége miatt - a nemzetközi könyvművészetben is újat jelentett. A hollóházi miniatűrnek már ez elő- és a hátlapját is arannyal festett porcelánlapok ékítik. A szecesszió stílusjegyeit viselő motívumok valóban páratlan értékkel avatják a könyvet (Duray Lilla, Torma Mária és Szontágh Éva iparművészek munkája). A Szegeczky László szerkesztette parányi könyvremek metszetei, grafikái, fotói, betűi méltóképpen társulnak a bűvös szépségű külsőhöz. Előszót dr. Sárközy Dezső, a FIM vezérigazgatója, a porcelánművészet jeles pártfogója írt, értő, a könyv hangulatához igazodó hangnemben.

A gyűjtők csemegéje ez a miniatűr. A Szász Endre által világhírűvé vált hatalmas méretű hollóházi porcelántáblák után e parányi porcelánlapocskák jelzik a gyár dolgozóinak, művészeinek tehetségét. A könyv pedig, mely 500 számozott példányban készült (a magyarokon kívül angol, német és olasz nyelven is), az Ifjúsági Nyomda kollektívájának szakmai kiválóságát dicséri. Sikota Győző könyve jó reklámja, nagykövete lehet a hazai porcelán és könyvművészetnek. Hisszük, hogy a hollóházi és a herendi miniatűrök után rövidesen találkozni fogunk a Hódmezővásárhely, Városlőd, Kalocsa stb. művészetét bemutató, porcelánfoglalatú „könyvparányokkal”.

A miniatűrök nem kerülnek kereskedelmi forgalomba, de azért jó tudni, hogy léteznek...

Wagner Tibor

Folyami kavics és homok halmazsűrűségét befolyásoló tényezők elemzése*

UDVARDY JÁNOS

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

Bevezetés

A Duna magyarországi szakaszának túlnyomó részéről, a Tisza, a Maros és a Dráva egyes szakaszairól származó hordalékanyag építési célra, többnyire betonadalékanyagként hasznosítható. A folyammederből kotort kavics és homok mennyiségét általában az uszályok merülése alapján tonnában határozzák meg, az értékesítés azonban köbméterben történik, a szállítási költségeket ismét az anyag tömege alapján tonnában számítják.

A kitermelés, értékesítés és szállítás folyamán a térfogat vagy tömeg szerint megadott mennyiségek pontatlan átszámításából adódó különbségek a Folyamszabályozó és Kavicskotró Vállalatnak (FOKA), illetőleg a felhasználóknak egyaránt nehézséget okoznak, jelentős anyaghiányt vagy többletet eredményezhetnek.

A térfogati, illetőleg tömegegységek eltéréséből eredő problémák elkerülése érdekében hazánkban is felmerült az igény, hogy a kavicstermékek mértékegységét — a fejlett ipari országok gyakorlatához hasonlóan — köbméter helyett egységesen tonnában fejezzék ki, vagyis a termékek térfogatának közelítő becsléséről a korrektebb tömeg szerinti mérésre térjenek át [1].

A folyami kavics és homok halmazsűrűségét (térfogategységenkénti tömegét) befolyásoló tényezők közül a *szemmegoszlás*, a *nedvességtartalom* és a *tömörség* hatását elemezzük abból a célból, hogy a mértékegység változtatáshoz megbízható átszámítási kulcsot nyerjünk, illetőleg az egyes folyamszakaszokra jellemző kavics- és homoktermékek térfogata és tömege, valamint egyéb tulajdonságai között fennálló összefüggéseket feltárjuk.

Halmazsűrűségi vizsgálatok

A halmazsűrűség vizsgálatokat a folyami kavics esetében a Duna magyarországi részének különböző szakaszain vett összesen 218 mintán, a folyami homok esetében pedig a Maros, illetve a Tisza medréből három termelőhelyen vett összesen 46 mintán végeztük [2], [3], [4].

A vizsgálatokhoz szükséges mintákat általában a FOKA folyamparti kirakóhelyeinek tárolóiról (depóniáról, ill. zagykazettából) vettük, néhány esetben pedig a kavicsot, illetőleg a homokot szállító uszályból, vagy a rakodógép kanálából. A próbavételeket az MSZ 18282/1–78 szabványelőírás szerint végeztük, figyelembe véve a vizsgálati tervben szereplő szempontokat is.

A mintákat egy 20 dm³ térfogatú mérőedénnyel, illetőleg egy Ø 150 × 150 mm-es ($V = 2734 \text{ cm}^3$) mérőhenger segítségével emeltük ki a halmazból, legalább 20 cm-es felső réteg eltávolítása után. A minták tömegének és a mérőhenger térfogatának hányadosa így közvetlenül megadta az eredeti nedvességtartalom és tömörség melletti halmazsűrűséget.

A minták nedvességtartalmát az MSZ 18284/3 szabvány szerint mértük, a szemnagysági megoszlásokat pedig az MSZ 18288/1 szabványban előírt száraz szitaelemzéssel határoztuk meg. Az ehhez szükséges anyagmennyiségeket rendszerint két-három minta összekeverésével nyertük. Meghatároztuk az egyes minták agyag-iszap tartalmát is 24 órás ülepités után térfogat százalékban leolvastva (MSZ 18288/2 szerint).

A halmazsűrűség értékét az MSZ 18284/2 szabvány 3. pontjának megfelelően a minták tömegének és térfogatának mérése alapján számítottuk az alábbi képlettel:

$$\rho_h = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (\text{g/cm}^3)$$

A képletben ρ_h a halmazsűrűséget, M_1 az üres, M_2 a megtöltött edény tömegét, V pedig a mérőedény térfogatát jelöli.

* A XIII. Szilikátipari és Szilikát tudományi Konferencia anyagából.

Folyami kavics- és homokminták jellemző átlagértékei

Termelőhely	Min-ták száma db	Szemmegoszlás jellemzése				Nedves-ség-tart. (w) %	Halmazsűrűség	
		0/0,5 és 0/4 mm rész		finom-sági modulus (m)	Agyag iszap tartalom térf. %		eredeti (ρ_H) g/cm ³ = t/m ³	szárazon (ρ_{H_0}) g/cm ³ = t/m ³
		%	%					
<i>Kavicsminták</i>								
1. Bp. alatti Duna-szakasz 1540 – 1640 fkm	50	36,3	64,2	5,16	1,7	4,3	1,71	1,94
2. Bp. – Nagymaros között 1653 – 1696 fkm és Szentendrei Dunaág	19	13,8	43,5	6,56	2,3	4,3	1,90	2,01
3. Nagymaros – Gönyű között 1693 – 1791 fkm	74	19,4	40,6	6,40	1,7	3,6	1,88	2,01
4. Pilismaróti öblötben 1705 fkm	50	30,8	52,8	5,69	1,8	5,3	1,79	1,96
5. Gönyű feletti Duna-szakasz 1791 – 1840 fkm	25	14,0	31,9	6,69	1,8	2,3	1,82	1,97
<i>Homokminták</i>								
6. Makó Maros 22 – 26 fkm	22	78,4	100	3,05	1,2	7,5	1,37	1,58
7. Szeged Maros 3 – 14 fkm	16	87,8	100	2,95	3,8	6,7	1,38	1,61
8. Gyálarét Tisza 165 – 167 fkm	8	95,0	100	2,80	1,4	7,5	1,38	1,60

A különböző termelőhelyekről begyűjtött minták keverékéből átlós negyedeléssel nyert átlagmintákon laboratóriumi mérésekkel megvizsgáltuk a halmazsűrűség változását a szemmegoszlás, nedvességtartalom és tömörség függvényében, az egyes paraméterek mesterségesen előállított, fokozatos változtatásával.

Az egyes folyószakaszokról származó minták számát és a vizsgált jellemző átlagértékeit az 1. táblázat foglalja össze.

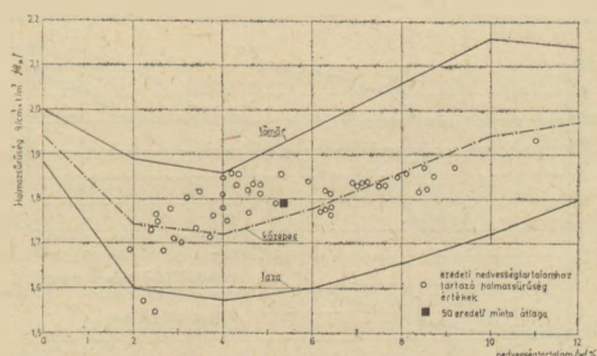
Az 1. ábra példaként a folyami kavicstermelés újabban létesült bázishelyéről, a Pilismaróti öblötéből származó minták vizsgálati eredményeit tünteti fel (4).

A szemmegoszlás hatása

A szemcsés halmazok – ezen belül a folyami kavicsok és homokok – szemmegoszlása közvetlenül befolyásolja a halmazsűrűség értékét. Minél folyamatosabban tölti ki ugyanis az anyag a teret, vagyis a nagyobb szemek közötti hézagokban minél több kisebb szem helyezkedik el, annál nagyobb az egységnyi térfogat tömege. Elméletileg legkisebb a halmazsűrűsége az azonos átmérőjű gömbökből álló laza halmaznak (függetlenül a gömb átmérőjétől). Ebből következik, hogy a homokot és kavicsot is tartalmazó folyami kavics halmazsűrűsége nagyobb, mint a tiszta homok – vagy kavicsfrakcióé.

A szemmegoszlás halmazsűrűsége gyakorolt hatását egyrészt a különböző folyószakaszokról származó természetes összetételű kavics- és homokminták vizsgálatával, másrészt mesterségesen előállított, 10 százalékonként növekvő homoktartalmú keverékeken végzett laboratóriumi kísérletekkel határoztuk meg.

A vizsgált nagyszámú, természetes összetételű folyami kavics- és homokminta közül három jellemző szemmegoszlást mutat be a 2. ábra. Az 1 és 2 jelű szemmegoszlási görbe jól érzékelteti, hogy a Duna Budapest feletti szakaszának hordalékanyaga a fővárostól távolodva egyre durvább szemmegoszlású folyami kavics. Budapest alatt viszont fokozatosan finomodó szem-



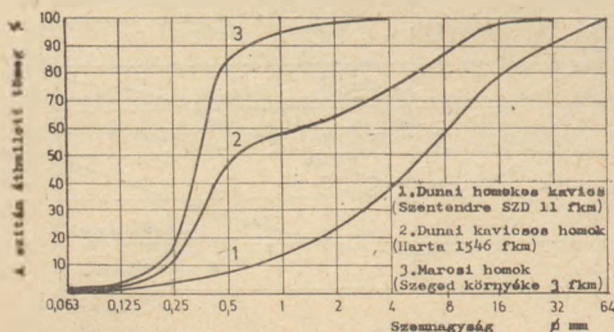
1. ábra. A pilismaróti homokos kavics halmazsűrűségének változása a nedvességtartalom és tömörség függvényében

megoszlású kavicsos homok található a folyam-mederben. A Maros hazai szakaszából lényegében 2 mm alatti finom homokot termelnek ki (3 jelű minta).

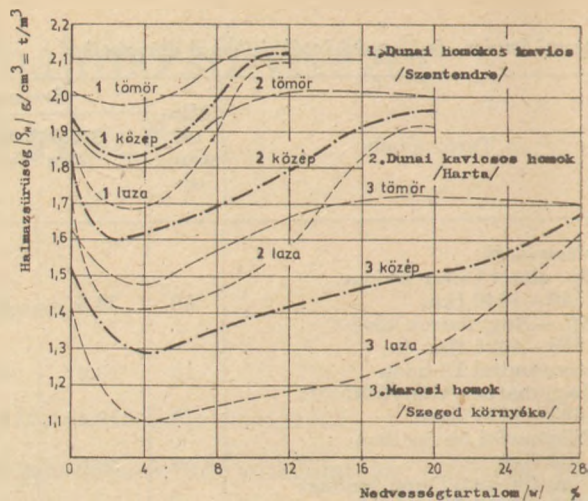
E három különböző szemmegoszlású anyag halmazsűrűségét tünteti fel a 3. ábra, a nedvességtartalom és tömörség függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy a gyakorlatban rendszerint előforduló közepes tömörség és 2–6% nedvességtartalom mellett a közel 40% homoktartalmú 1 jelű minta halmazsűrűsége 1,8–1,9 t/m³, a 75% homokot tartalmazó 2 jelű mintáé már csak 1,6–1,63 t/m³, míg a 3 jelű marosi homok térfogategységenkénti tömege 1,3 t/m³ érték alá csökken. Az anyag szemmegoszlása tehát – azonos tömörség és nedvességtartalom mellett – akár 40–50%-kal is módosíthatja a halmazsűrűség értékét.

A szemmegoszlás hatását a homoktartalom (h) változásán keresztül részletesebben szemléltetik a 4. ábra háromtengelyű koordináta rendszerben feltüntetett diagramjai. A mesterségesen előállított 10 százalékonként változó homoktartalmú mintákat az MSZ 18293–79 szabvány szerinti OK 4/32 jelű kavicsfrakcióból és EH 4 jelű I. osztályú homokból kevertük. E két kiindulási frakciót a különböző folyami kavicsminták szabványos szitasorozattal szétosztályozott szűkebb frakcióiból megfelelő arányú keveréssel nyertük. A 30 és 40% homoktartalmú folyami kavicskeverék kielégítette az EHK 32 jelű I. osztályú termék, az 50 és 60% homoktartalmú anyag pedig a II. osztályú termék szemmegoszlási követelményeit.

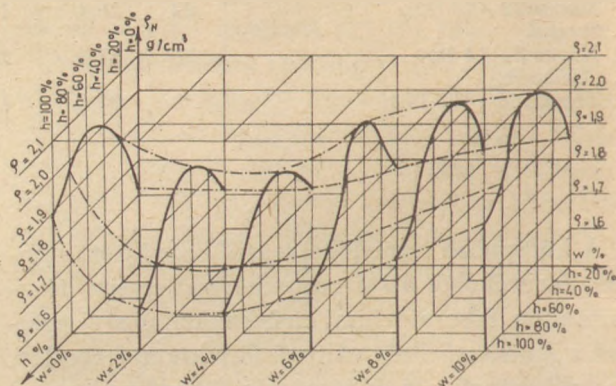
A vizsgált folyami kavics és homokkeverékek közepes tömörség melletti halmazsűrűsége $w = 2$ és 4% nedvességtartalom esetén a szemmegoszlás hatására 1,6–1,9 t/m³ érték között változik, $w = 0$ vagy 6% feletti víztartalom esetén maximum 2 sőt 2,1 t/m³ fölé is emelkedik. A halmazsűrűség rendszerint $h = 40–60\%$ homoktartalom mellett éri el a csúcsertékét, tehát ez esetben legkedvezőbb a szemcsék térkitöltése.



2. ábra. Folyami kavics- és homokminták szemmegoszlása

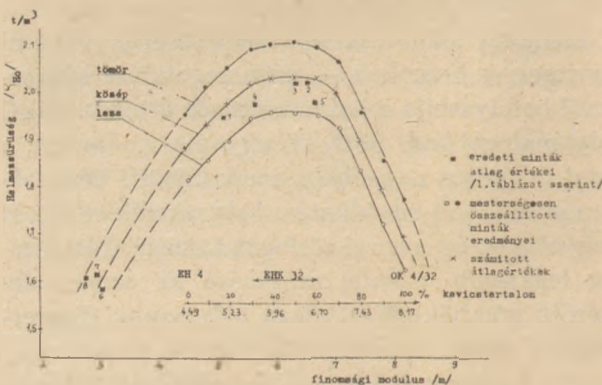


3. ábra. Különböző szemmegoszlású folyami kavics- és homokminták halmazsűrűsége a nedvességtartalom és tömörség függvényében



4. ábra. A halmazsűrűség (ρ_H) változása a folyami kavicsminták homoktartalmának (h) és víztartalmának (w) függvényében

Ugyancsak a szemmegoszlás halmazsűrűségére gyakorolt hatását szemlélteti az 5. ábra a halmazok finomsági modulusának értékei alapján, száraz állapotban ($w = 0\%$). Az ábrán látható, hogy az $m = 6–6,5$ finomsági modulusú anyagok halmazsűrűsége a legnagyobb. Akár a homoktartalom, akár a durvább kavics halmaz rész-



5. ábra. A halmazsűrűség változása a finomsági modulusal jellemzett szemmegoszlás függvényében (száraz állapotban, $w = 0$)

Folyami kavics és homok halmazsűrűségét befolyásoló korrekciós tényezők

1. <i>A szemmegoszlás hatása</i> (közepes tömörség mellett, száraz állapotban $w = 0$)						
Finomsági modulus (m):	3	4	5	6	7	8
Korrekciós tényezők:	0,78	0,88	0,96	1,00	0,98	0,86

2. <i>A nedvességtartalom hatása</i> (közepes tömörségnél)						
Nedvességtartalom (w) %:	0	4	8	12	16	20
Bp. alatt homokos kavics	1,0	0,88	0,92	0,97	1,06	1,09
Bp. felett kavicsos homok	1,0	0,94	1,03	—	—	—
Folyami homok	1,0	0,83	0,87	0,91	0,95	1,00

3. <i>A tömörség hatása</i>						
Tömörség foka (t)		tömör	közepes	laza		
Bp. alatt	w = 0%	1,0	0,95	0,90		
	w = 2–12%	1,0	0,90	0,80		
Bp. felett	w = 0%	1,0	0,96	0,92		
	w = 2–8%	1,0	0,91	0,83		
Foly. homok	w = 0%	1,0	0,93	0,87		
	w = 2–20%	1,0	0,86	0,72		

aránya növekszik (vagyis csökken, ill. emelkedik a finomsági modulus értéke) a halmazsűrűség mindkét esetben csökken. Növekvő nedvességtartalom hatására a halmazsűrűség sávja a 4. ábrához hasonlóan lefelé majd felfelé eltolódik, de a görbe jellege változatlan marad.

A nedvességtartalom hatása

A homok- és kavicszemcsék száraz állapotban alig sűrűlnek egymáshoz, szinte folyadékszerűen ömleszthetők, ennek következtében jól kitöltik a teret. Kevés nedvesség ($w = 1–6\%$) hatására a homokszemcsék a köztük fellépő tapadás miatt fellazulnak, térfogatuk a légszáraz állapothoz képest nagy mértékben megnövekszik. Ezzel a jelenséggel magyarázható, hogy a száraz homok és homokos kavics halmazsűrűsége – a 3. és 4. ábrán eredményvonallal jelzett tendencia szerint – néhány százalékkal is csökken, további vízmennyiség hozzáadása következtében pedig egy minimumpont elérése után a víztartalommal közel lineáris arányban növekszik egészen a vízzel telített állapotig ($w = 10–30\%$). A homoktartalom csökkenésével a nedvesség hatására fellépő halmazsűrűség csökkenés egyre kisebb mértékű, kavicsfrakció ($h = 0\%$) esetében pedig nem is következik be (3. ábra).

A szabadtéri depóniában gravitációs úton víztelenedő folyami kavics átlagos nedvességtartalma a vizsgálati eredmények szerint 3–5%-nak, a folyami homoké pedig 5–8%-nak vehető,

tehát éppen a leggyakrabban előforduló nedvességtartalmakhoz tartoznak a legalacsonyabb halmazsűrűség értékek. Akár a tartós napsütés következtében az anyag száradása, akár a nagyobb esőzés után emelkedő nedvességtartalom számottevően növelheti a folyami kavics halmazsűrűségét.

A tömörség hatása

Az MSZ 18284/2 szabvány szerinti halmazsűrűség mérési módszer az anyag laza állapotára vonatkozik. Vizsgálatainkat a folyami homok és kavics termelés gyakorlatában ténylegesen előforduló, a depóniákból vagy szállítóeszközökről speciális próbavevő hengerrel eredeti tömörségi állapotban kiemelt mintákon végeztük. A laboratóriumi kísérletek folyamán pedig a 20 literes mérőedénybe szórt, mesterségesen változtatott összetételű és víztartalmú anyag laza állapotú szabványos vizsgálata mellett, teljesen betömörített állapotban is meghatároztuk a halmazsűrűség értékét.

Tapasztalataink szerint a folyami kavics és homok gyakorlatban előforduló átlagos tömörsége jól megközelíti a laza és betömörített állapot számtani középértékét. Szállítás közben a rázkódások hatására fokozatosan tömörödik az anyag és hosszabb közúti vagy vasúti szállítás végére elérheti a teljesen betömörített állapotot is.

A laza és tömör állapothoz tartozó halmazsűrűség értékek között gyakran 30–40%-os eltérés is mutatkozik, amint az pl. a 2. ábrán a

marosi homokminta esetében látható. Száraz állapotban a tömörség halmazsűrűsége gyakorolt hatása kisebb (5–15%), míg vízzel telítettség esetén a lamaz és tömör állapot közötti különbség 2–6%-ra csökken (3. és 5. ábra).

Korrektíós tényezők

A laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján meghatározhatók a szemmegoszlás, nedvességtartalom és tömörség halmazsűrűsége gyakorolt hatásának számszerűsített értékei, vagyis olyan korrektíós tényezők, amelyek segítségével a fenti befolyásoló tényezők hatására bekövetkező halmazsűrűség változások közelítő pontossággal kiszámíthatók.

A 2. táblázat a finomsági modulussal jellemzett szemmegoszlás, a nedvességtartalom és a tömörség hatásával arányos korrektíós tényezőket foglalja össze. Rendszerint a halmazsűrűség maximális értékeihez tartozó korrektíós tényezőket vettük 1-nek, és a befolyásoló tényezők csökkentő hatását 1-nél kisebb számokkal fejeztük ki.

A nedvességtartalom hatását tükröző korrektíós tényezők esetében azonban a száraz állapothoz tartozó értékeket jelöltük 1-es tényezővel, így a nagyobb nedvességtartalmú anyagok halmazsűrűségével arányos korrektíós tényezők 1-nél nagyobb számoknak is adódtak.

Összefoglalva megállapítható, hogy a folyami kavics és homok halmazsűrűségét az anyag szemmegoszlása, nedvességtartalma és tömörsége egyenként 30–50%-kal is változtathatja. A feltárt összefüggések és korrektíós tényezők alapján következtetni lehet a befolyásoló hatások számszerű mértékére és így meghatározható az egyes területegységekre, illetve nyersanyag előfordulásokra jellemző átlagos halmazsűrűség értéke.

IRODALOM

- [1] Udvardy J. – Urbán Z.: A homokos kavics halmazsűrűségének vizsgálata. Építőanyag 29. évf. 1977. 12. sz. 510–515.
- [2] Udvardy J.: Folyami kavics halmazsűrűségének vizsgálata. 20-3-III/23. sz. SZIKKTI jelentés, Bpest, 1979.
- [3] Udvardy J.: Marosi homok halmazsűrűségének vizsgálata. 20-3-II/25. sz. SZIKKTI jelentés. Bpest, 1979.
- [4] Udvardy J.: Pilismaróti homokos kavics halmazsűrűsége 30-3/247 sz. SZIKKTI jelentés. Bpest, 1981.

Udvardy János: Folyami kavics és homok halmazsűrűségét befolyásoló tényezők elemzése

A folyami kavics és homok halmazsűrűsége a szemmegoszlás, nedvességtartalom és tömörség függvényében széles határok (1,0–2,3 t/m³) között változik. A halmazsűrűség értékének ingadozása megnehezíti a tömeg és térfogat szerinti mértékegységek átszámítását, amely a kavicstermékek termelési, értékelési, ill. szállítási folyamatai között szükséges.

A Duna, Tisza és Maros különböző kotrási helyeiről származó nagyszámú kavics- és homokmintán végzett mérések és laboratóriumi kísérletek során feltárt összefüggések alapján – a mindenkorai anyagjellemzők ismeretében – egyértelműen és reprodukálhatóan meghatározható a vizsgált szemcsés anyag halmazsűrűségének pontos értéke.

Удварду, Я.: Анализ факторов, влияющих на плотность речного гравия и песка

Плотность (масса ед. объема) речного гравия и песка меняется в широких пределах (от 1,0 до 2,3 т/м³) в зависимости от состава зерна, влагоудержания и сплоченности. Колебание плотности затрудняет пересчет единицы измерения массы или объема, что необходимо между процессами добычи, сбыта и транспортировки.

На основе проведенных измерений и лабораторных исследований на образцах гравия и песка, приходящих из разных мест экскавации рек Дунай, Тисса, Марош приведены зависимости с помощью которых – зная соответствующие характеристики материалаоднозначно и повторно можно определить плотность данного зернистого материала.

Udvardy, János: Analyse der die Schüttdichte bestimmten Faktoren bei Fluss-Sand und Schotter.

Die Haufwerksdichte (Masse pro Volumeneinheit) von Flussskies und Sand ändert sich in Abhängigkeit der Kornstruktur, des Feuchtigkeitsgehaltes und des Dichtegrades zwischen weiten (1,0 bis 2,3 T/m³) Grenzen. Die Schwankungen der Werte der Haufwerksdichte erschweren die Umrechnungen der Masseinheiten nach Masse und Volumen, die zwischen den Produktions-, Verwertungs-, bzw. Transportprozessen der Kiesprodukte notwendig sind.

An zahlreichen Kies- und Sandproben der verschiedenen Nassbaggerungsarten der Donau, der Theiss und der Mieresch durchgeführte Messungen und Laborversuche ermöglichten die Ableitung verschiedener Zusammenhänge, aufgrund welcher – in Kenntnis der jeweiligen Materialeigenschaften – der genaue Wert der Haufwerksdichte jedes untersuchten körnigen Stoffes eindeutig und reproduzierbar bestimmt werden konnte.

Udvardy, János: Factors Influencing Aggregate Bulk Density of Gravel and Sand

The bulk (aggregate) density of sand and gravel varies between large limits (1,0–2,3 t/m³), depending on granulometry, water content and compactness. This variation of the aggregate-density makes quite difficult the recalculation on the mass or volume units, important in the processes of production and selling of gravel products.

On the basis of the relations issuing from our tests and other laboratory experiments, executed on a great quantity of sand and gravel samples (dredged on several points of the rivers Danube, Tisza and Maros), the exact values of the density can be unambiguously and reproducibly calculated if the material-constants are known.

Az egyes technológiai paraméterek hisztogramjainak és korrelációjának alkalmazása a téglanyersanyagok értékeléséhez*

TRAXLER, J.

Geindustria, Prága

Az ipari nyersanyagok technológiai értékelését elemzések és vizsgálatok alapján végzik. Téglai ipari szempontból a nyersanyagok fizikai és mechanikai tulajdonságai a legfontosabbak. Ezek mellett igen hasznosak még az ásvány- és kőzet-tani jellemzők. A kémiai elemzés legtöbbször csak tájékoztató jellegű.

A nyersanyagok minősítése a következő adatok alapján történik:

- Szemcseméret – Szitamaradék, 8 mm felett
8–2 mm között
2–0,063 mm között
- Karbonát-tartalom, CaCO_3 %-ban
- Száradási zsugorodás, összes zsugorodás 950 °C-os égetés után
- Száraz szilárdság, égetési szilárdság 950 °C-os égetés után
- Porozitás
- Súlyvesztés 950 °C-os égetés után
- Megmunkálási víz

Ezeket az elemzéseket és vizsgálatokat a lelőhely összes geológiai kutatási mintáján elvégzik. A mintavételnél a magmintát szelvényekre osztják a nyersanyag geológiai jellemzőit figyelembe véve. A cél az egyes nyersanyagtípusoknak és azok keverékének jellemzése. A szelvények hossza a nyersanyag változatosságától függően általában 2–5 m között ingadozik.

Ezeket a mintákat összekeverik: két, három, vagy többszelvényt egyesítenek úgy, hogy a nyersanyag-keverék összetétele megfeleljen a leendő technológiai követelményeknek és a lelőhely tervezett művelését is megfontolják.

Az összekevert mintákat a fenti elemzéseknek és vizsgálatoknak vetik alá. Ezeken kívül további tulajdonságokat is megvizsgálunk. A 950 °C-os

hőkezelést még további kiégetések követik (pl. 1000 °C-, 1500 °C-on), meghatározzák a száradási érzékenységet, a káros szén-vegyületek mennyiségét, a mikrogranulometriai összetételt. A fontosabb mintákat termikus módszerekkel is vizsgálják, pl. DTA, DTG, TG, valamint röntgenszínképelemzésnek vetik alá, hogy meghatározzák az agyagásvány- és egyéb ásványtartalmukat, azonosítsák a káros szennyezéseket és megállapítják a szemcseösszetételt.

Egy közepes kiterjedésű, kb. 3 millió m^3 nyersanyagot rejtő lelőhely geológiai kutatását fúrásokkal végzik el. Az összes fúrás-hossz mintegy 300–500 m. A technológiai minősítés 150–200 minta feldolgozásával jár, minden egyes mintát a fent leírt 11 paraméterrel jellemeznek.

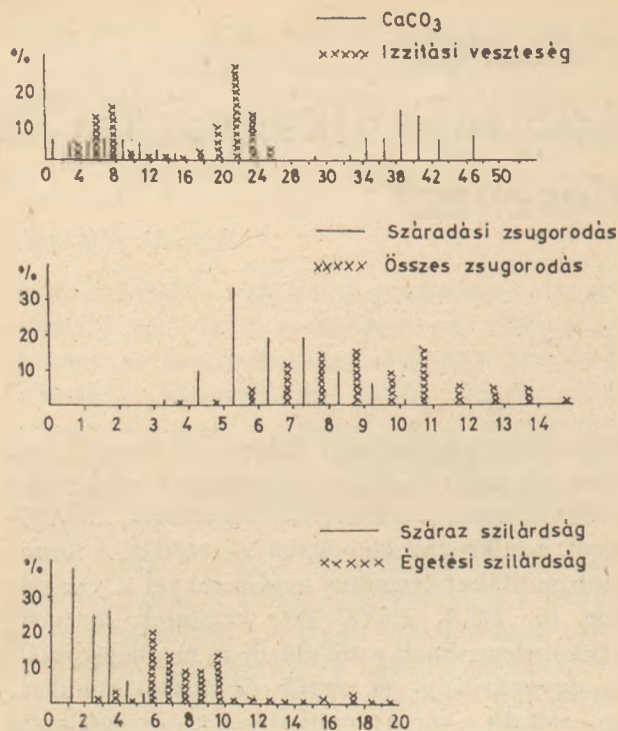
Az adatok feldolgozása hisztogramok formájában, számítógép segítségével kényelmesen elvégezhető.

Ecélből a nyersanyag minden egyes tulajdonságát lépcsőkre osztják a legkisebbtől a legnagyobb értékig (pl. az összes zsugorodás lépcsőkre osztása: 3–4%, 4–5%, 5–6%, 10–11%). Az eredményeket minden egyes lépcsőnél százalékosan fejezzük ki. Valamivel pontosabb a számítás akkor, ha az illető mintához tartozó méterértékeket az egyes lépcsőknél százalékban adjuk meg, a megmintázott fúrások összes hosszúságát 100%-nak véve.

A téglanyersanyagok legfontosabb paramétereinek hisztogramjára egy példa látható az 1. ábrán. A többi paramétert helymegtakarítás céljából itt nem ismertetjük, lefutásuk és jelentésük azonos.

E hisztogramok kiszámításánál az összes minta eredményét felhasználjuk. Lefutásuk, mindenekelőtt az értékek diszkontinuitása, valamint a maximum és minimum fellépése arra utal, hogy a nyersanyag nem egységes, hanem két vagy több komponenset tartalmaz. Az ilyen esetben – ez pedig nagyon gyakori – és amely legtöbbször már az alap-eredmények tanulmányozásánál is

* A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia anyagából



1. ábra. Az északkehsországi téglanyersanyag egyes technológiai paramétereinek hisztogramja

felismerhető, a hisztogramot két vagy több változatban is megszerkesztik. Így készülnek a kiválasztott geológiai formációk, a meghatározott ipari nyersanyag-típusok, a tervezett lelőhely-feltárások, stb. számára a technológiai tulajdonságok hisztogramjai. A módszer alkalmazása a 2. és 3. ábrán látható a negyedkori löszök és krétakori márgák nyersanyagainak példáján.

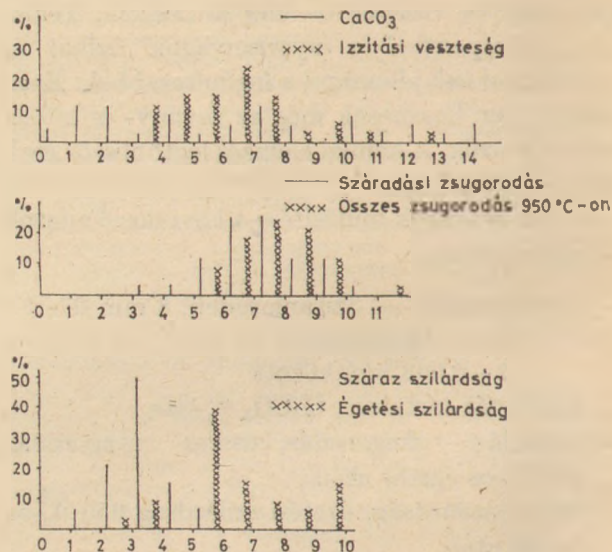
Az elemzési és vizsgálati eredmények feldolgozásának következő lépése a többszörös lineáris regresszió alkalmazása. Kiszámítják, hogy az egyes tulajdonságok milyen mértékben függenek az összes többi tulajdonságtól. Téglanyersanyag esetén döntő paraméterként az égetés utáni szilárdságot választották.

A Hewlett – Packard számítógépen kapott eredményeket korrelációs matrix formájában az I. és II. táblázat szemlélteti. A számított hisztogramok két nyersanyagra, a löszre és márgára vonatkoznak. A táblázatok zárójelbe írt értékei a számtani középértéket jelentik.

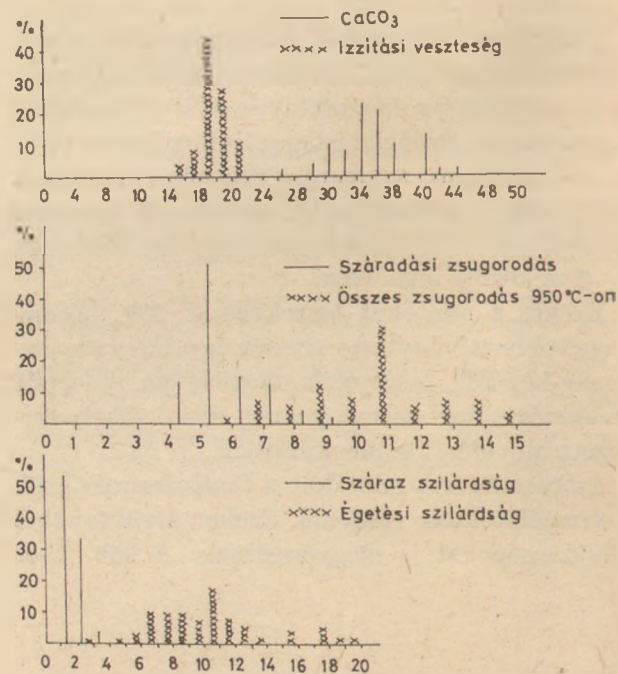
Bár az adatok ilyen feldolgozása csak tájékoztató jellegű számításnak tekinthető, amely feltételezi, hogy a függvény lineáris, az eredmények mégis érdekesek. A 0,00 – 0,20 közötti korrelációs együttható értékek esetén a vonatkozó paraméternél nem figyeltek meg függőséget, a 0,21 – 0,35 közötti értékek gyenge, a 0,36 – 0,50

közöttiek közepes, a 0,51 – 1,00 közöttiek pedig erős, vagy abszolút függést mutattak.

Az eddig elvégzett számítások alapján jelenleg pontosabb módszereket keresnek. A megállapított értékek lehetővé teszik az összes laboratóriumi adat megbízhatóságának megítélését és a nyersanyag-paraméterek szerepének és befolyásának megállapítását. További adatok pl. a minta földfelszín-alatti mélysége, a mikrogranulometria, stb., bevezetésével könnyebbé válik az ipari alkalmazási cél megjósolása és a legfontosabb technológiai tulajdonságok pontosítása.



2. ábra. A lösz néhány technológiai paraméterének hisztogramja



3. ábra. A márga néhány technológiai paraméterének hisztogramja

I. TÁBLÁZAT
Lössz korrelációs matrixa

	(0,4 %) 1 >8 mm %	(0,96 %) 2 2-8mm%	(5,4 %) 3 0,063-2,0 mm %	(6,6 %) 4 CaCO ₃	(7,0 %) 5 Száradási zsugorodás	(7,2 %) 6 Összes zsugorodás	(3,4 MPa) 7 Szárász szilárdság	(6,3 MPa) 8 Égetési szilárdság	(16,9 %) 9 Vízfelszívó képesség	(6,2 %) 10 Égetési veszt.	(24,2 %) 11 Mégmunk. víz
1	1,00										
2	0,71	1,00									
3	0,10	0,12	1,00								
4	0,33	0,25	-0,18	1,00							
5	-0,21	-0,19	-0,37	0,20	1,00						
6	-0,23	-0,22	-0,40	0,20	-0,98	1,00					
7	-0,12	-0,25	-0,31	0,26	0,29	0,37	1,00				
8	0,14	-0,10	-0,27	0,51	0,44	0,47	0,69	1,00			
9	0,10	0,08	0,36	-0,25	-0,76	-0,80	-0,37	-0,56	1,00		
10	0,19	0,09	-0,13	0,62	-0,54	0,53	0,05	0,31	-0,52	1,00	
11	-0,32	-0,35	0,01	-0,44	0,44	0,43	-0,14	-0,17	-0,20	0,22	1,00

II. TÁBLÁZAT
Márga korrelációs matrixa

	(41,9 %) 1 8 mm %	(18,5 %) 2 2-8mm%	(5,4 %) 3 0,063-2,0 mm %	(41,7 %) 4 CaCO ₃	(5,7 %) 5 Száradási zsugorodás	(10,1 %) 6 Összes zsugorodás	(1,9 MPa) 7 Szárász szilárdság	(9,6 MPa) 8 Égetési szilárdság	(17,8 %) 9 Vízfelszívó képesség	(21,2 %) 10 Égetési veszt.	(21,1 %) 11 Mégmunk. víz
1	1,00										
2	0,12	1,00									
3	-0,48	0,64	1,00								
4	0,44	-0,07	-0,19	1,00							
5	-0,85	-0,36	0,14	-0,27	1,00						
6	-0,75	-0,14	0,18	-0,67	0,73	1,00					
7	-0,71	-0,20	0,20	-0,29	0,81	0,58	1,00				
8	-0,86	-0,23	0,26	-0,44	0,84	0,84	0,75	1,00			
9	0,54	0,04	-0,19	0,82	0,48	-0,84	-0,46	-0,67	1,00		
10	0,28	-0,24	-0,43	0,79	-0,13	-0,41	-0,15	-0,20	0,64	1,00	
11	-0,82	-0,38	0,08	-0,35	0,93	0,78	0,77	0,83	-0,57	0,6	1,00

Traxler, J.: Az egyes technológiai paraméterek hisztogramjainak és korrelációjának alkalmazása a téglá nyersanyagok értékeléséhez

A téglaiipari nyersanyagok technológiai értékelése különböző elemzések és vizsgálatok eredményei alapján történik. A legfontosabbak: a szitamaradék, karbonát-tartalom, szárítási és égetési zsugorodás, a száraz és égetett szilárdság, porozitás, izzítási maradék és a megmunkálási víz.

Célszerű az eredmények hisztogramként való feldolgozása, amely számítógép segítségével könnyen elvégezhető.

Ecélből célszerű a teljes területet az egyes paraméterek legkisebb értékétől a legnagyobbig lépcsőkre osztani

(pl. a száradási zsugorodást százalékonkénti lépcsőkben kifejezni).

A hisztogramokat különböző szempontok szerinti változatokban kell feldolgozni, pl. a teljes lelőhelyre, vagy egy geológiai formációra, vagy a legfontosabb technológiai típusokra, stb.

Az eredmények feldolgozása során további lépés a többszörös lineáris regresszió. Itt az egyes paraméterek korrelációját kell kiszámítani. Ez az értékelési mód lehetővé teszi a lelőhely és a nyersanyag pontosabb megítélését, mint amilyen az eddig megszokott módszerekkel lehetséges volt.

Egy téglanyersanyag-lelőhely példája a hisztogram és a korreláció alkalmazására.

