



ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari
Tudományos Egyesület
folyóirata

6

XXXIX. ÉVFOLYAM
BUDAPEST, 1987. JÚNIUS
ÉPÍTŐANYAG, 39 (6) 161–192 (1987)

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

Szerkesztőbizottság:

elnöke:

Dr. Talabér József

felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

tagjai:

Dr. Balázs György

Dr. Bálint Pál

Dr. Csizi Béla

Dr. Grofcsik Elemér

Iffy László

Dr. Jilek József

Dr. Kacsalova Lídia

Dr. Kertész Pál

Dr. Kovács Róbert

Dr. Kunvári Árpád

Lenkei György

Dr. Mátrai József

Dr. Mihócs Ferenc

Dr. Opoczky Ludmilla

Riesz Lajos

Sápi Lajos

Serédi Béla

Szermártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

Trefil István

Dr. Tráger Tamás

Wilwenger Ferenc

TARTALOM

<i>Kacsalova Lídia*</i> — <i>Zinovjev Sztaniszlav**</i> <i>Krzsizsanovszkaja Valentina**</i> : Ga ₂ O ₃ , alapú gránátok I.	
1. Az Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂ gránát keletkezési mechanizmusának és izomorfizmusának tanulmányozása	161
<i>Kászonyi István</i> : Betonadalékszerek alkalmazása a 31. AEV-nél	165
<i>Krenner Pál</i> : Gyorsító és késleltető betonadalékszerek	169
<i>Fodorné Szörényi Márta</i> : Króm(Cr)-tartalom meghatározása atomabszorpciós módszerrel	173
<i>Duma György</i> : Középkori grafitos kerámiák Magyarországon	177
<i>Apling, Alan C.</i> : Az őrlésienergia-szükséglet becslési módjai az ásványelőkészítésben	183
Kitüntetések	164
A világ szilikátiparából	190

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Качалова, Л.</i> — <i>Зиновьев, С.</i> — <i>Кржижановская, В.</i> : Гранаты на основе галлия. I. Изучение механизма образования	161
<i>Касони, И.</i> : Использование различных добавок к бетону на 31. Государственного Строительном Комбинате	165
<i>Кренер, П.</i> : Добавки ускорители изамедлители твердения бетона	169
<i>Фодорие, С. М.</i> : Определение содержания хрома методом атомной абсорбции	173
<i>Дюма, Дь.</i> : Средневековые графитовые керамики в Венгрии	177
<i>Алан Ц. Аплинг</i> : Методы предсказания расхода энергии для измельчения при подготовке минерального сырья	183

CONTENTS

<i>L. Katchalova—S. Zinovyev—V. Krzhizhanovskaya</i> : Garnets based on Ga ₂ O ₃ . I. Study of the formation mechanism and the isomorphism of Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂ garnet	161
<i>Kászonyi, István</i> : Application of Concrete Admixtures at the State Building Co. No. 31	165
<i>Krenner, Pál</i> : Accelerating and Retarding Admixtures	169
<i>Fodor-Szörényi, Márta</i> : Determination of Chromium by Atomic Adsorption	173
<i>Duma, György</i> : Graphite-Containing Medieval Ceramics in Hungary	177
<i>Apling, Alan C.</i> : Methods for Grinding Energy Estimation in Mineral Dressing	183

INHALT

<i>Kacsalova, Lídia—Zinovjev, Stanislav—Krsizsanovszkaja, Valentina</i> : Ga ₂ O ₃ — haltige Granate. Teil I. Das Studieren des Entstehungsmechanismus und Isomorphismus von Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂ -Granaten	161
<i>Kászonyi, István</i> : Anwendung von Betonzusatzmitteln bei dem Bauunternehmen Nr. 31	165
<i>Krenner, Pál</i> : Beschleunigende-, bzw. verzögernde Betonzusatzmittel	169
<i>Frau Fodor, Szörényi, Márta</i> : Bestimmung des Crom-Gehaltes mittels Atomabsorptionsmethod	173
<i>Duma, György</i> : Mittelalterliche graphytische Keramiken in Ungarn	177
<i>Apling, C. Alan</i> : Die Schätzungsmethode des Mahlenergiebedarfes bei der Mineralaufbereitung	183

Ga₂O₃ alapú gránátok

I. Az Nd₃Ga₅O₁₂ gránát keletkezési mechanizmusának és izomorfizmusának tanulmányozása

KACSALOVA LIDIA*—ZINOVJEV SZTANISZLAV**—KRZSISZANOVSKAJA VALENTINA**

*Szilikátipari Központi Kutató, és Tervező Intézet, Budapest,

**Szilikátkémiai Intézet, Leningrád

1. Bevezetés

A ritkaföldfém gránátok szerkezetének jellemző sajátossága, hogy bennük háromféle nem ekvivalens kation-hely van. A gránát-struktúrájú vegyületek kémiai összetételét az A₃[B₂](C₃)O₁₂ képlettel lehet kifejezni, amelyben az A dodekaéderes, a B oktaéderes, a C pedig tetraéderes pozíció [1]. A dodekaéderes helyeket ritkaföldfém elemek vagy ittrium foglalja el. Az alumínium és gallium tetraéderes és oktaéderes pozíciókban helyezkedik el. Ez utóbbi esetben az Al³⁺, illetőleg a Ga³⁺ kationokat átmeneti elemek kationjai helyettesíthetik. Az ilyen izomorf helyettesítések módját adnak a vegyületek kémiai összetételének megváltoztatására, amit az előre meghatározott tulajdonságú új anyagok előállításánál célszerűen alkalmazhatunk. Így a szilárdfázisú folyamatok tanulmányozása az Ln₂O₃—Al₂O₃, valamint az Ln₂O₃—Ga₂O₃ rendszerekben nemcsak tudományos, hanem gyakorlati szempontból is fontos.

Az Y₂O₃—Al₂O₃ rendszer kutatása során megállapított gránát és perovszkit szerkezet kialakulási mechanizmusáról már korábban beszámoltunk [2]. Az Y₂Al₅O₁₂ gránát-típusú és az YAIO₃ perovszkit-szerkezetű vegyületeket ittrium- és alumínium-oxid keverékekből szintetizáltuk.

Ebben a munkánkban az Nd₃Ga₅O₁₂ és az Nd₃Sc_xGa_{5-x}O₁₂ — ahol 0 < x < 2 — gránátok előállításához nemcsak az oxidok mechanikus keverékeit, hanem a gallium- és ritkaföldfém-sók oldataiból együtt leválasztott kémiai keverékeket is használtunk.

2. A kiindulási anyagok és a kutatási módszerek

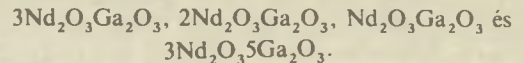
Kiindulási anyagokként Ga₂O₃, Nd₂O₃, Sc₂O₃ oxidokat és ezek salétromsavas sóit használtuk. Ezekben a reagensekben a szennyezések mennyisége nem haladta meg a 10⁻³%-ot. A keverékeket vagy a belőlük sajtolt próbatesteket szilitrudas kemencében égettük ki. Az új fázisok keletkezését derivatográfiai és röntgenfrakciós módszerrel, a diffúziós folyamatokat elektronsugaras mikroanalízátorral tanulmányoztuk. Az anyagok szemcseösszetételét lézersugaras granulomé-

terrel, sűrűségét hélium-piknométerrel, az olvadáspontot magas hőmérsékletű mikroszkóp segítségével határoztuk meg.

3. Eredmények

3.1 Az Nd₃Ga₅O₁₂ gránát szintézise oxidkeverékből

A fázisdiagram szerint az Nd₂O₃—Ga₂O₃ rendszerben a következő vegyületek vannak:



Az első vegyület csak 1290 °C hőmérsékletig stabilis. [3].

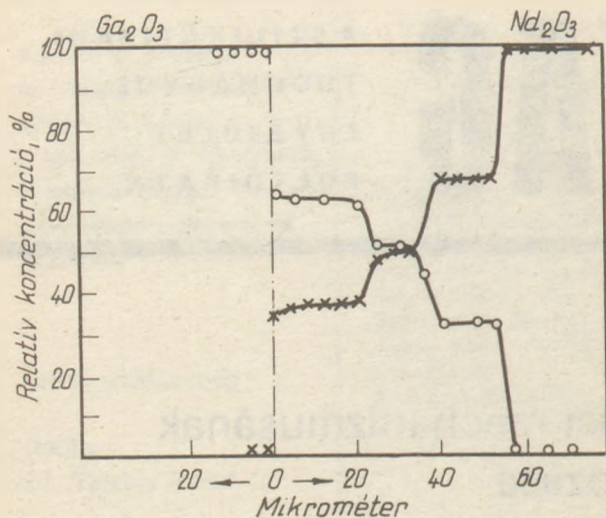
A neodim- és gallium-oxid kölcsönhatását kontakt-diffúziós módszerrel tanulmányoztuk. E célból az Nd₂O₃ és Ga₂O₃ porokból — amelyek szemcseösszetétele az 1. táblázatban található — 1 cm átmérőjű tárcsákat préseltünk. A két tárcsa érintkezési felülete képezte a kontakt-diffúziós zónát. Az Nd₂O₃—Ga₂O₃ szendvicset 100 g nyomás alatt 1450 °C-on 120 órán keresztül hőkezeltük. Elektronsugaras mikroanalízissel megállapítottuk, hogy a diffúziós folyamat egyirányú, vagyis csak a gallium hatolt be az Nd₂O₃-ba (1. ábra). A neodim- és gallium-koncentráció eloszlási görbéin található három egyenes szakasz a 2:1, 1:1 és 3:5 arányú Nd₂O₃Ga₂O₃ vegyületek jelenlétét tükrözi.

A diffúziós adatok alapján várható volt, hogy az Nd₃Ga₅O₁₂ gránát nem egy lépésben fog keletkezni, továbbá, hogy a

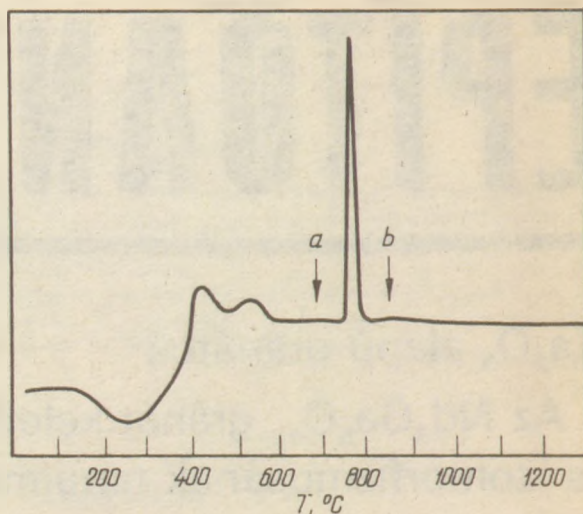
1. táblázat

A ritkaföldfém-oxidok szemcseméret-eloszlása %-ban

oxidok	mikrométer							
	>96	96—48	48—12	12—6	6—3	3—1	<1	
Ga ₂ O ₃	7,1	11,6	26,6	16,1	14,2	17,4	7,1	
Nd ₂ O ₃	1,2	6,9	27,1	21,1	19,2	15,0	9,5	
Sc ₂ O ₃	—	1,7	60,7	21,3	7,9	4,4	4,0	



1. ábra. A gallium és neodim eloszlási görbéje az Nd_2O_3 — Ga_2O_3 szendvics diffúziós zónájában



2. ábra. Az $Nd_3Ga_5O_{12}$ összetételnek megfelelő együttleválasztott csapadék DTA-görbéje

szilárdfázisú reakció első terméke főként neodim-oxidot tartalmazó vegyület lesz. Ezen feltételezésünk igazolására elvégeztük az $Nd_3Ga_5O_{12}$ összetételnek megfelelő oxidkeverék magas hőmérsékletű röntgenvizsgálatát. E keverék alkoholos szuszpenzióját platinalemezre vittük fel, amelyet vákuumban 1200 °C-ig hevítettünk. A röntgenfelvételeket 100 °C-onként készítettük, miután a mintát 20 percig izotermikusan az adott hőmérsékleten tartottuk. A magas hőmérsékletű röntgenvizsgálat eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Amint a 2. táblázat adataiból látható, a gránát keletkezése valóban többlépcsős folyamat. Az egymást követő és párhuzamos reakciók során több vegyület keletkezik. Először 800 °C-on neodimdús vegyület, monoklin $Nd_4Ga_2O_3$ jelenik meg. 900 °C-on perovszkit-szerkezetű $NdGaO_3$ fázis alakul ki, majd 1000 °C-on gránát típusú $Nd_3Ga_5O_{12}$ keletkezik, amikor a keverék már öt kristályos fázisból áll. Csak az 1200 °C-on készített röntgenfelvételeken hiányoznak először a kiindulási gallium- és neodim-oxid vonalai.

A fenti eredmények alapján az $Nd_3Ga_5O_{12}$ gránát előállításí kísérleteket azzal folytattuk, hogy az oxidkeveréket szilitrudas kemencében 1200—1450 °C közötti hőmérsékleten hevítettük. Megállapítottuk, hogy monofázisú gránát előállításához az oxidkeveréket 1450 °C-on legalább 24 óráig izotermikusan kell hőkezelní.

3.2 Az $Nd_3Ga_5O_{12}$ gránát előállítása sóoldatokból történő együttes leválasztással

Irodalmi adatok szerint szilárdfázisú reakciókban a Ga párolgását 1500 °C körüli hőmérsékleten észlelték [4]. Az

2. táblázat

A 3:5 arányú neodim- és gallium-oxid keverék fázisösszetétele az égetési hőmérséklet függvényében

T °C	Fázisösszetétel			
800	Nd_2O_3	$Nd_4Ga_2O_6$		Ga_2O_3
900	Nd_2O_3	$Nd_4Ga_2O_6$	$NdGaO_3$	Ga_2O_3
1000	Nd_2O_3	$Nd_4Ga_2O_6$	$NdGaO_3$	$Nd_3Ga_5O_{12}$
1100	Nd_2O_3	$Nd_4Ga_2O_6$	$NdGaO_3$	$Nd_3Ga_5O_{12}$
1200			$NdGaO_3$	$Nd_3Ga_5O_{12}$

előbbieken leirt előállítási módszernél a 1450 °C-on hosszú idejű hőntartás miatt lehetséges a gallium részleges elpárolgása, így a gránát sztöchiometriai összetétele megváltozhat. Ennek megakadályozására szükséges volt az $Nd_3Ga_5O_{12}$ előállítási hőmérsékletének csökkentése. E célból a kiindulási keveréket kémiai módszerrel állítottuk elő: a gallium és neodim salétromsavas sóinak 0,5 M-os oldatait megfelelő arányban elegyítettük, majd 1M-os ammónium-karbonát oldattal együttes leválasztást végeztünk. Leválasztás közben a közeg pH-ja 6,5—7,0 érték között ingadozott. A csapadékot szűrés után desztillált vízzel mostuk és szárítottuk. Az így kapott anyagot derivatográfban 10 °C/perc sebességgel hevítettük. A csapadék dekarbonizációját és dehidratációját a DTA-görbén endotermikus effektusok megjelenése kíséri. A 2. ábrából látható, hogy ezek a folyamatok 600 °C-on befejeződnek. Az exotermikus csúcs az $Nd_3Ga_5O_{12}$ gránát keletkezésére utal. Ezt a 2. ábrán bejelölt hőmérsékleteken hevített minták röntgenvizsgálatával állapítottuk meg. A derivatográfból 700 °C-ról befagyasztott minta röntgenfelvétele amorf fázis jelenlétét mutatta. Ugyanez a minta 850 °C-on történt hevítés után a röntgenfelvétel szerint gránát-szerkezetű volt. A 760 °C-os exotermikus csúcs formája és nagysága az amorf állapot kristályos állapotba való átalakulásának intenzív folyamatát tükrözi. Ez a metafázisok hiányával magyarázható, vagyis a gránát keletkezése ebben az esetben egylépcsős folyamat.

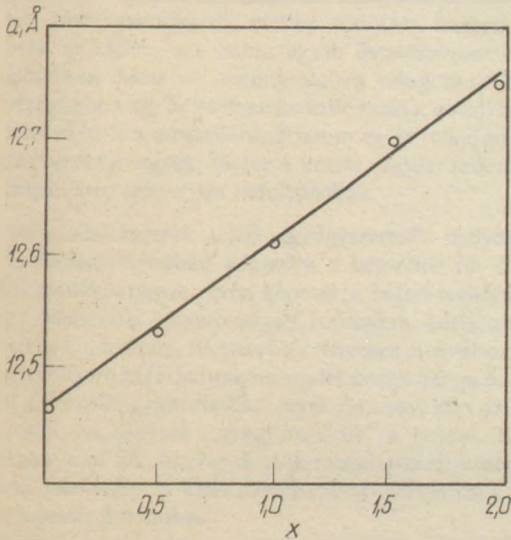
Az együttleválasztásos módszer alkalmazásával tehát a neodim-gallium-gránát szintézisének hőmérsékletét az oxidos keverékből történő előállításához viszonyítva 400—500 °C-kal csökkenthetjük. Emellett ennél a módszernél a sztöchiometria megváltozásának veszélye teljesen kiküszöbölődik, mivel a gallium ezen a hőmérsékleten nem párolog. A módszer további előnye, hogy homogén és diszperz alapanyagot szolgáltat a gránát-szerkezetű mono- és polikristályos termékek előállításához.

3.3 Izomorf helyettesítés

Az izomorf helyettesítésre a szkandiumot választva feltételeztük, hogy viselkedése a gallium-gránátokban hasonló lesz ahhoz, amit a ferrit-gránátok esetében már megállapítottak [1, 5]. Ebből kiindulva azt vártuk, hogy a Sc^{3+} részben vagy teljesen elfoglalja az $Nd_3[Ga_2](Ga_3)O_{12}$ gránátban az oktaéderes helyeket.

A Sc-al helyettesített gránátok keletkezési hőmérséklete a DTA-görbék adatai alapján

Izomorf helyettesítés	x	T °C
$\text{Nd}_3[\text{Ga}_2](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$	0	760
$\text{Nd}_3[\text{Sc}_{0,5}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$	0,5	780
$\text{Nd}_3[\text{ScGa}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$	1,0	800
$\text{Nd}_3[\text{Sc}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$	1,5	820
$\text{Nd}_3[\text{Sc}_2](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$	2,0	840

3. ábra. Az $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ gránát elemi rácsa paramétereinek (a) változása a szkandiummal történt izomorf helyettesítés mértékének (x) függvényében

A 3. táblázatban megadott összetételeknek megfelelő keverékeket együttes leválasztással állítottuk elő. Ezen csapadékok DTA-görbéi azt mutatták, hogy a gránátok keletkezését tükröző exotermikus csúcsok a szkandium mennyiségének növelésével a magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el. A Sc-helyettesített gránátok keletkezési hőmérsékletét a 3. táblázatban közöljük.

A 900 °C-on hevített $\text{Nd}_3[\text{Sc}_x\text{Ga}_{2-x}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$ keverékek röntgenfelvételein az Sc_2O_3 diffrakciós csúcsai nem voltak kimutathatók, vagyis az egyfázisú tartományban helyettesítéses szilárd oldatok keletkeztek. A szkandium bevétele a gránátok oktaédes koordinációjú helyeire ezen vegyületek elemi rácsainak megváltozását kell hogy eredményezzék, minthogy az Sc^{3+} kation mérete ($r = 0,745 \text{ \AA}$) nagyobb a Ga^{3+} ($r = 0,62 \text{ \AA}$) méreténél [6]. Valóban, a röntgenfelvételek alapján végzett számítások a fentieket igazolták. A kristályrács paramétereinek változása a szkandium-tartalom függvényében a 3. ábrán látható.

A fent ismertetett módszerrel előállított gránát-szerkezetű porok mind $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ egykristályok, mind polikristályos szilárd testek előállítására használhatók. A szkandiummal végzett izomorf helyettesítés a gránátok olvadáspontjának emelkedését és sűrűségének csökkenését idézi elő. Méréseink szerint az $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ monokristály 1540 °C-os olvadáspontja $\text{Nd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ esetében 1780 °C-ig emelkedik, miközben a sűrűsége $7,6629 \text{ g/cm}^3$ -ről $5,90 \text{ g/cm}^3$ -re csökken.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk Dr. V. Gluskovának a kutatási eredmények értékelésében nyújtott segítségével, valamint a Moszkvai Fizikai Intézet munkatársainak az egykristályok előállításáért.

IRODALOM

- [1] Geller, S. (1967): *Z. Kristallogr.*, 125, 1—47.
- [2] Kacsalova, L., Krzsiszanovszkaja, V., Gluskova, V., Lamm, M. (1982): *Építőanyag*, XXXIV, 2, 81—84.
- [3] Nicolas, I., Contures, I., Contures, I. P. (1983): *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 20, 129—133.
- [4] Scsukarev, S., Szemenov, G., Ratjkovszki, J. (1969): *Zs. neorg. him.*, 14, 1, 3—10.
- [5] Krupicska, Sz. (1976): *Fizika ferritov i rodstvennüh im magnitnüh okiszlov*, Moszkva, „Mir”, 1. 115—121.
- [6] Shannon, R. D. (1976): *Acta Cryst.*, 32, 751.

Kacsalova Lidia—Zinovjev Sztaniszláv—Krzsiszanovszkaja Valentina:

Ga_2O_3 alapú gránátok. I. Az $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ gránát keletkezési mechanizmusának és izomorfizmusának tanulmányozása.

A neodim- és gallium-oxid kölcsönhatásakor legmozgékonyabb a gallium, ezért kezdetben galliumdús monoklin és perovszkit szerkezetű vegyületek keletkeznek. A gránát-szerkezet 1000 °C-on kezd kialakulni, monofázisú $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ gránát azonban csak 1450 °C-on hosszú izotermikus hőtartással állítható elő. Ha kiindulási anyagként nem az oxidok mechanikus keverékét, hanem a neodim és gallium sóinak oldatából együtt leválasztott csapadékot használjuk, akkor az $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ gránát keletkezése egy lépésű folyamat lesz, ezáltal a szintézis hőmérséklete 400—500 °C-kal csökken.

Megállapítottuk, hogy az oktaédes pozíciókban lévő Ga^{3+} ionok részben vagy egészen izomorf módon Sc^{3+} ionokkal helyettesíthetők. Az $\text{Nd}_3[\text{Sc}_x\text{Ga}_{2-x}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$ gránátban a szkandium-tartalom növelésével az olvadáspont emelkedik, a sűrűség csökken, a kristályrács méretei növekednek.

Качалова, Л.—Зиновьев, С.—Кржижановская, В.:

Гранаты на основе галлия. I. Изучение механизма образования граната $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и его изоморфизма.

При взаимодействии оксидов неодима и галлия наиболее подвижным является галлий, поэтому вначале образуются соединения богатые неодимом с моноклинной и перовскитовой структурой. Образование гранатовой структуры начинается при 1000 °C, однако для получения монофазного граната $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ требуется продолжительный изотермический нагрев при 1450 °C. При использовании в качестве исходных материалов не механической смеси оксидов, а осадка, полученного совместным осаждением из раствора солей неодима и галлия, процесс образования граната $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ становится одноступенчатым, в связи с чем температура синтеза его снижается на 400—500 °C. Установлена возможность частичного и полного изоморфного замещения Ga^{3+} в октаэдрической позиции на Sc^{3+} . С увеличением содержания скандия в гранате $\text{Nd}_3[\text{Sc}_x\text{Ga}_{2-x}](\text{Ga}_3)\text{O}_{12}$ температура плавления повышается, плотность уменьшается, параметры кристаллической решетки увеличиваются.

Kacsalova, Lidia—Zinovjev, Stanislav—Krsisanovskaja, Valentina: Ga_2O_3 -hatige Granate. Teil I. Das Studieren des Entstehungsmechanismus und Isomorphismus von $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Granaten.

Bei der Wechselwirkung von Neodim-, und Gallium-Oxyden ist am

besten beweglich das Gallium, deswegen entstehen am Anfang galliumreiche monokline und perowskit-ähnliche Verbindungen. Die Granat-Struktur fängt bei 1000 °C an zu bilden, aber das monophase-rige Granat $Nd_3Ga_5O_{12}$ kann auf 1450 °C durch eine lange isothermische Behandlung hergestellt werden. Wird als Ausgangsstoff nicht die mechanische Mischung der Oxyde, sondern der aus der Lösung der Neodim und Gallium-Salze abgeschiedene Niederschlag verwendet, dann wird das Entstehen des Granates $Nd_3Ga_5O_{12}$ ein einstufiger Vorgang, demzufolge vermindert sich die Temperatur der Syntese um 400—500 °C. Es wurde festgestellt, dass die in oktaedrischen Positionen befindlichen Ga-Ionen teilweise oder vollständig isomorphartig durch Sc-Ionen ersetzt werden können.

L. Katchalova—S. Zinovyev—V. Krzhizhanovskaya:
Garnets based on Ga_2O_3 , I. Study of the formation mechanism and the isomorphism of $Nd_3Ga_5O_{12}$ garnet.

During the interaction of neodymium- and gallium-oxides gallium is the most mobile element therefore the process initially results in the formation of gallium-rich compounds of monoclinic and perovskite structures. The garnet formation starts at 1000 °C but monophase $Nd_3Ga_5O_{12}$ garnet can be obtained only after long isothermal firing at 1450 °C. If instead of the mechanical mixture of the oxides the neodymium and gallium compounds coprecipitated from their salts solutions are used as starting material, then the formation of $Nd_3Ga_5O_{12}$ garnet is a one-step process and the temperature of the synthesis is decreased by 400—500 °C.

It has been shown that the Ga^{3+} ions in octahedral positions can partly or wholly isomorphically substituted by Sc^{3+} ions. The increase of the scandium content in the $Nd_3[Sc_xGa_{2-x}](Ga_3)O_{12}$ garnet results in the increase of both the temperature of melting and the lattice constants and the decrease of density.

KITÜNTETÉSEK

Az építésügyi és városfejlesztési miniszter a KISZ megalakulásának 30. évfordulója alkalmából, eredményes munkájáért

Fábrí Sándor, a Gránit Csiszolószerszám- és Kőedénygyártó V. fejlesztő technológusa

Dr. Petendi Rudolf, az ÉVM csoportvezetője

részére

KIVÁLÓ MUNKÁÉRT

kitüntetést adományozott.

Az ipari miniszter a Nemzetközi Nőnap alkalmából eredményes gazdasági és társadalmi munkája elismeréseként

Hobot Lőrincné, a KŐPORC Elektronikai Alkatrész és Műszaki Kerámiagyártó V.

hazánk felszabadulásának 42. évfordulója alkalmából, eredményes munkájáért

Dr. Dummel Albert, a KŐPORC Elektronikai Alkatrész és Műszaki Kerámiagyártó V. elektronikai főmérnök-helyettese

részére

KIVÁLÓ MUNKÁÉRT

kitüntetések adományozott.

Hazánk felszabadulásának 42. évfordulója alkalmából az Elnöki Tanács kimagasló gazdasági és társadalmi munkájuk elismeréseként

MUNKA ÉRDEMREND ezüst fokozatát

kapta:

Lestár Mihály, a Cement- és Mészművek Gépjavító Gyárának igazgatója,

Zagyvai Imre, a Téglá- és Cserépipari Tröszt gazdasági vezérigazgatóhelyettese

MUNKA ÉRDEMREND bronz fokozatát

kapta:

Fogarassy Zoltán, a SZIKKTI osztályvezetője.

A kitüntetésekhez gratulál és további sikereket, jó egészséget kíván

a Szilikátipari Tudományos Egyesület
Vezetősége

Betonadalékszerek alkalmazása a 31. ÁÉV-nél*

KÁSZONYI ISTVÁN

31. Állami Építőipari Vállalat, Budapest

1. A hazai adalékszer-felhasználásról

Az MI—04.560—82. sz. Építésügyi Ágazati Műszaki Irányelvben rögzítettek szerint:

betonadalékszerek: folyadék vagy por alakú — ritkán pépszerű — termékek, melyeket a frissbeton készítésekor (megkeverésekor), esetleg szállítása közben vagy után az előírt — a beton egyéb összetevőihöz képest általában kicsi — mennyiségben adagolnak a keverőgéphez vagy keverőszerkezetbe azzal a céllal, hogy a friss vagy/és a megszilárdult beton egyes tulajdonságait kedvezőbbé tegyék, illetve a kötési vagy/és szilárdulási folyamatot célszerűen befolyásolják.

A betonadalékszerek tehát „gyógyszerek”, melyek minimális tömeghányadban adagolva a betonhoz fő- és esetenként mellékhatásaik révén képesek a beton technológiai és/vagy használati tulajdonságait időszakra korlátozottan lényegesen módosítani, illetve végérvényesen megváltoztatni. Amennyi előnyhöz juthatunk az adalékszerek helyes használatával a műszaki gyakorlatban, legalább annyit kárt okozhatunk azzal, ha hibásan „gyógyszereljük” a betont. Ennek tudatában ipari alkalmazásuk csak megalapozott ismeretek, műszaki felelősség és kellő körültekintés birtokában válik eredményessé, hasznossá.

Korszerű és gazdaságos betontechnológia betonadalékszerek használata nélkül ma már elképzelhetetlen.

A betontechnológia korszerűségének megítélésénél jellemző mutatóként értékelik, hogy az összes betonmennyiség hány %-a készül betonadalékszerekkel. Az adalékszerrel kevert betonhányad

- fejlett ipari országokban 50—60%,
- a Szovjetunióban 25—30%,
- Magyarországon pedig 1982 előtt 10% alatti volt, és ma sem becsülhető 15%-nál többre.

A hazai alacsony hányad oka elsősorban a műszaki és gazdasági érdekelttség hiánya, valamint a kivitelező építőipar laza technológiai fegyelme.

Betonadalékszerek általános és teljes körű alkalmazása esetén ma már túl sok a betontechnológus személyes felelősége, műszaki-gazdasági kockázatvállalása, és eredményes tevékenysége esetén is szinte kizárólagosan csak népgazdasági szinten jelentkezik hasznossága. Ennek ismeretében véleményem szerint ma nálunk betonadalékszerek használatára csak külső, kényszerítő körülmények hatására kerül sor, nem pedig — mint ahogy az elvárás lenne — célszerűbb műszaki megoldásként a gazdaságosság figyelembevételével, indokolt hányadban teljeskörűen alkalmaznánk azokat, minden területen maradéktalanul kihasználva előnyeiket. A betonadalékszerek ipari alkalmazását jelenleg nálunk döntően három tényező motiválja:

1. A megszilárdult betonnal szemben támasztott *különleges használati követelmények* biztosítása (pl.: fagyálló betont légpórusképző adalékszerrel, vízzáró betont tömítő,

vízzáróságot fokozó adalékszerekkel vagy tömegbetont kötési-késleltető adalékszerrel készitünk stb.).

2. *Technológiai kényszerűség* (pl. szivattyús szállítást képlékenyítő vagy folyósítószerkezet adagolásával érjük el, vagy téli betonozás szilárdulásgyorsító, fagyásgátló betonadalékszerek alkalmazása nélkül ma már elképzelhetetlen).

3. *Aktuális műszaki-gazdasági szabályozók és rendeletek kényszere* (pl.: 1032/82 (VIII.1.) Mt. sz. határozat anyag- és energiatakarékossági irányelveinek teljesítése érdekében még az „éles” betontechnológia is gazdaságosan és a központi elvárásoknak megfelelően befolyásolható volt adalékszerek használatával. Képlékenyítő- és folyósítószerkezet alkalmazásával a cementmegtakarítást, szilárdulásgyorsító adalékszerkezetek esetén a gőzterelés kiváltását gazdaságosan megvalósíthatjuk.

A hazai betonadalékszer-forgalom időbeli és főhatás szerinti mennyiségi változását Valtinyi Dániel, az ÉMI tudományos főmunkatársa által kidolgozott *1. és 2. táblázattal* mutatom be.

A táblázatok tényadatait értékelve:

- Az időbeli és főhatás szerinti mennyiségi ingadozás döntően az alkalmazási kényszerek következménye (gondoljunk például a nagyberuházások különleges betonjainak a kivitelezés idejére korlátozódó, nagy tömegű adalékszerigényeire).
- A felhasználás időbeli változása jól tükrözi a tudatos fejlesztőmunka ipari „beérésének” monoton növekvő tendenciáját.
- A jó műszaki ismertetővel rendelkező, folyamatosan és gazdaságosan beszerezhető, egyszerűen kezelhető, adagolható betonadalékszer-termékek iránti kereslet dinamikusan nő, és a korszerű betontechnológiában alkalmazásuk gyorsan tért hódít. Ilyenek a képlékenyítő- és folyósító-, valamint a szilárdulásgyorsító- és fagyásgátló adalékszerkezetek.

2. Betonadalékszer-használat fejlődése a 31. sz. Állami Építőipari Vállalatnál

Vállalatunk az elsők között foglalkozott betonadalékszerek használatával a kivitelező építőiparban.

1. táblázat

Betonadalékszer-felhasználás Magyarországon

Hatáscsoport	Adalékszer-felhasználás (t/év)						
	1966	1969	1972	1975	1978	1981	1984
P	77	49	33	206	109	250	477
F	—	—	—	1	460	94	846
S	514	1644	3412	4403	6741	5930	4973
FG	—	—	—	—	—	283	320
L	12	6	2	—	22	35	100
K	—	6	25	156	70	218	88
T	229	307	247	263	410	480	20
Összesen:	832	2012	3719	5029	7812	7290	6824

* A Cement Szakosztály Beton Szakcsoportban 1986. szeptember 18-án megtartott előadás.

Hazai adalékszer-forgalom fejlődése főbátáscsoportok szerint (1982. évi felhasználáshoz viszonyítva)

Megnevezés hatás alapján		1982		1983		1984		1985	
P Képlékenyítő	t/év	406	100%	416	103%	477	118%	310	76%
	eFt/év	8744	100%	9448	108%	12610	144%	6470	74%
F Folyósító	t/év	399	100%	435	109%	846	212%	738	183%
	eFt/év	8416	100%	7839	93%	15994	190%	14290	170%
S Gyorsító	t/év	5334	100%	4652	87%	4973	93%	4153	78%
	eFt/év	41603	100%	36759	88%	42655	103%	34211	83%
FG Fagyásgátló	t/év	420	100%	350	83%	320	76%	302	72%
	eFt/év	4200	100%	3500	83%	3414	81%	3811	91%
L Légpórusképző	t/év	54	100%	87	161%	100	185%	20	36%
	eFt/év	2285	100%	5997	262%	7097	311%	1390	61%
K Késleltető	t/év	71	100%	80	113%	88	124%	40	56%
	eFt/év	2894	100%	1883	65%	1808	62%	1105	38%
T Tömítő	t/év	332	100%	130	39%	20	6%	2	0,5%
	eFt/év	5362	100%	4040	75%	583	11%	53	1%
Egyéb	t/év	4	100%	1	28%	8	222%	21	589%
	eFt/év	673	100%	187	28%	225	33%	2778	413%
Összes adalékszer-forgalom	t/év	7019	100%	6150	88%	6832	97%	5578	80%
	eFt/év	74176	100%	69652	94%	84386	114%	64108	86%

Kezdetben csak különleges betontulajdonságok elérésére alkalmaztunk speciális adalékszereket. Az egyedi felhasználásokkal párosuló műszaki ismeretek és kivitelezői tapasztalatok vezettek el az adalékszeres betontechnológia előnyeinek megismeréséhez.

Az előregyártás területén a nagy fesztávolságú, „T” és „TT” keresztmetszetű feszített vasbeton tetőelemek kiemelt szerkezeti követelménye — a betonszilárdság megbízhatósága és egyenletessége — igényelte először a betontechnológia fejlesztését. Szakembereink a betonminőség javítására és egyben a termelékenység fokozására már az 1960-as évek közepén ígéretes kísérleteket folytattak képlékenyítő és folyósító adalékszerek használatával az előregyártásban. Eredményes kutatásait és ipari kísérleteiket csak azért nem követte a folyamatos és teljes körű alkalmazás, mert abban az időszakban még gyakori volt az import-termékváltás és egyes betonadalékszerek tartós hiánya. A VERFLÜSSIGER WS, a DARACEM és a MELMENT adalékszerekkel folytatott kísérletek — ha rövid életűek voltak is — egyértelműen bizonyították műszaki hasznosságukat, és alkalmazási előnyeikhez viszonyított gazdaságosságukat — azaz létjogosultságukat az előregyártás betontechnológiájában is.

Adalékszeres betontechnológia megbízható ipari alkalmazásának feltételei hazai szinten az 1980. évtől rendeződtek. Ekkor az ÉVM betonadalékszergyártó bázisvállalatává jelölték ki a KEMIKÁL Építőanyaggyártó Vállalatot. A KEMIKÁL rövid idő alatt saját fejlesztésében hazai alapanyagokból, illetve importált adalékszerhatóanyag-koncentrátumokból saját kiserelésben közel teljes hatástípus termékvalasztékot állított össze és forgalmaz. Műszaki tájékoztatása teljes körű, színvonalas és naprakész, mely nagymértékben elősegíti az ipari alkalmazást.

Vállalatunk fenti kedvező változások hatására megszüntette a nagyszámú, alternatív, import betonadalékszerrel folytatott korábbi ipari kísérleteit, és adalékszer-felhasználásunk stabilizálódott.

A felhasználás fő területei:

- téli építéshelyi betonozások kizárólag fagyásgátlószerezrel kevert betonnal készülnek, és
- négy vasbeton-előregyártó ipari üzemünk betontechnológiája folyósítószer rendszeres használatára alapult.

Fentiekben kívül különleges betonok használati követelményeinek biztosítására esetenként továbbra is alkalmazunk speciális adalékszereket, de ezek fajtája, mennyisége és használati ideje az adott létesítmény szerkezeti megvalósítására korlátozódik, az összes betonadalékszer-felhasználásunkat lényegében nem motíválja.

A 31. sz. ÁÉV betonadalékszer-felhasználása az utóbbi években a 3. táblázat szerint alakult.

3. táblázat

A 31. ÁÉV adalékszer-felhasználása

Adalékszer megnevezése	Adalékszer-felhasználás (t/év)		
	1983	1984	1985
VISCOMENT—V	117,6	113,4	107,1
KALCIDUR NV	25,7	11,6	18,2
Egyéb	1,4	1,0	0,6

Megjegyzendő, hogy a mennyiségi változás csak a tárgyidőszakban előállított betonmennyiség csökkenésének következménye — betonadalékszer-felhasználásunk az érintett területeken továbbra is teljes körű.

Viscoment—V betonfolyósítószer használatának előnye vasbeton-előregyártásunkban

Vállalatunk 1982-ben mind a négy vasbeton-előregyártó ipari üzemében bevezette és azóta is teljeskörűen használja betontechnológiájában a folyósító betonadalékszereket.

1982. évtől nagy szilárdságú betonjainkat MELMENT L-10 folyósítószer 1,5%-os adagolásával készítettük. Az importnehézségek miatt 1983. év tavaszától VISCOMENT—V folyósítószer használatára tértünk át, melyből anyagellátásunk azóta is megbízható és folyamatos.

A kezdeti 1,5%-os javasolt adagolásról — ipari tapasztalataink alapján — 1984. évtől 2%-ra tértünk át, és azóta is a cement tömegére számított 2% VISCOMENT—V beton-

folyósítószer használunk C25 és C35 (\cong B400 és B500) nyomószilárdsági osztályú betonjaink előállításához.

A komplex hatású betonfolyósítószer általános bevezetését és tartós használatát elősegítette, hogy

- Minden portland-, kohósalak- vagy pernyeporland-cementhez — tehát az ipari gyakorlatban általánosan alkalmazott összes cementfajtához korlátozás nélkül — használható.
- Kolidmentes szer, így feszített vasbetonelemek előállításához is alkalmazható.
- Gazdaságosan gőzölhető és nem csökkenti — sőt tapasztalataink szerint kismértékben ugyan, de növeli — a gőzölt beton korai- és végszilárdságát.
- Kiváló folyósító hatása révén lehetővé teszi egy konzisztencia-osztály javítása mellett is a keverővíz olyan mértékű csökkentését, mely a beton korai- és végszilárdságának 10—30%-os növekedését eredményezi.
- Az ideális adalékszer-mennyiséggel kevert betonok osztályozásmentesen szállíthatók, a beton gépi bedolgozását és vibrálásos tömörítését nagymértékben megkönnyíti.
- Az ilyen betonok zsugorodása csökken, tömörsége, vízzárósága, azaz időjárásállósága és a belőle készült betonelemek felületi minősége jelentősen javul.
- A folyósítószer használatával nagyszilárdságú betonjainknál átlagosan 90 kg/m^3 cementmegtakarítást értünk el, így alkalmazása költségnövekedés helyett összességében a betonok anyagköltségének csökkenését eredményezte.

3. Egy gyártmányfejlesztésünk adalékszeres betontechnológiájának eredményei, tanulságai

Az 1. ábrán látható tetőfödémrendszer 1985. évi gyártmányfejlesztésünk eredménye. „Y” elemei az olasz Angelo Velo s.a.s. cégtől vásárolt know-how szerinti nagyszélességű feszített vasbeton térlefedő-tartószerkezetek, melyek egyben a csapadékvíz-elvezetés vápacsatornái is. A tartószerkezeti és funkcionális követelményeknek gazdaságosan megfelelő vékony falú „Y” elem keresztmetszetét és méreteit a 2. ábra szemlélteti.

Az átvett gyártástechnológiai leírásban az $R_{bk} = 50 \text{ N/mm}^2$ szilárdsági paraméterű beton.

— összetétele:

350 kg/m^3 C425 cement

1836 kg/m^3 adalékanyag: 0—5 mm frakció 918 kg
5—8—12 mm frakció 918 kg

140 l/m^3 víz

5 l/m^3 RHEOBUILD betonadalékszer

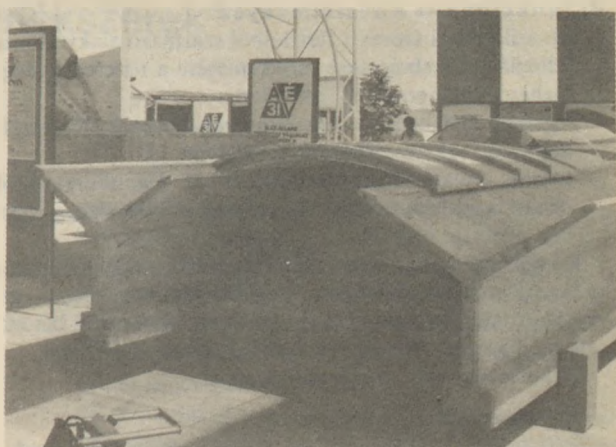
— Minősítő értékei: $R_{k,15} = 30 \text{ N/mm}^2$
 $E_{bt} = 32000 \text{ N/mm}^2$
 $R_{bu} = 22 \text{ N/mm}^2$
 $R_{tu} = 1,88 \text{ N/mm}^2$

Fenti betonreceptúra adaptálása volt a feladat. Hazai alapanyagokból a gyártástechnológiai paraméterek figyelembevételével olyan betont kellett tervezni, mely a statikus adaptálás szerinti betonszilárdsági követelményértékeknek is megfelel.

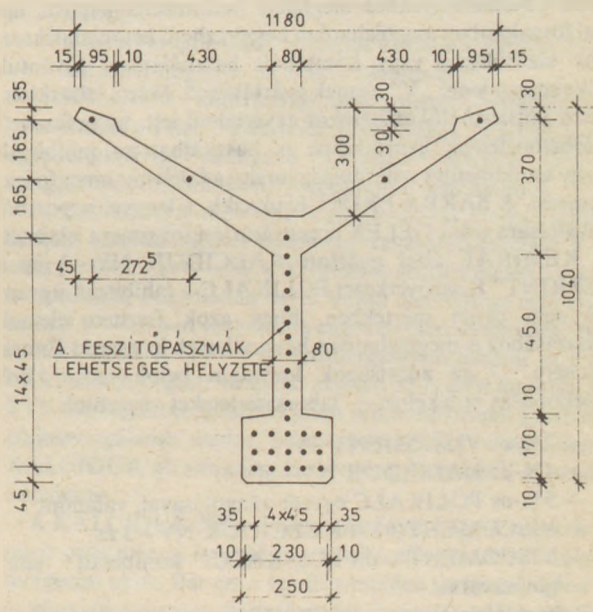
Az elvárt betontulajdonságok

a) gyártástechnológiai követelmények:

— nagy összetartóképeségű képlékeny beton legyen, hogy az a vápalemez ellenzaluzata és az oldalzaluzat közötti 95



1. ábra. A CONSTRUMÁ-n és a BNV '86-on bemutatott tetőfödémrendszer távlati képe



2. ábra. „Y” elem általános keresztmetszete

mm-es kétoldali zsaluzatnyíláson keresztül osztályozódásmentesen bedolgozható legyen,

— a nagy korai betonszilárdságot pedig a rendelkezésre álló sablonpark — lehetőleg mesterséges betonszilárdítás nélküli — gazdaságos kihasználása indokolja. (Tervezett kizsaluzási idő: 1 napos elemkorban, és tervezett feszítőerő-ráengedés: 3 napos elemkorban adja a leggazdaságosabb gyártási ütemet.)

b) betontechnológiai követelmények

— adalékváza feleljen meg a vízzáró betonokra előírt korlátozásoknak, és
— a beton zsugorodása minimális, tömörsége, vízzárósága a lehető legnagyobb legyen.

c) szilárdsági követelmények a statikus adaptálása szerint:

— feszítőerő ráengedésekor:
 $C25/R_{k,20,nom} = 28 \text{ N/mm}^2$
— 28 napos betonszilárdság:
 $C35/R_{k,20,nom} = 33 \text{ N/mm}^2$

d) funkcionális követelmények

- kis szilárdsági szórás a feszítésből származó alakváltozás felhajtás-különbségeinek csökkentésére a térlefedés megbízható folytonosítása érdekében,
- legalább 2300 kg/m^3 testsűrűség a vápalemezek időjárásállandóságának biztosításához, valamint
- tömör, zsugorodási repedésektől és légbuborékoktól mentes vápalemezfelület a vegyi szigetelés hatékonyságának növelése érdekében.

Képlékeny konzisztenciájú, osztályozódásmentesen bedolgozható, kis szilárdsági szórású, de nagy korai- és végszilárdságú, egyenletesen megbízható tömörségű betont csak adalékszeres betontechnológiával lehet előállítani.

Etalonbetonunkat, melynek összetétele:

- 400 kg/m^3 C450-es portlandcement
- 1840 kg/m^3 adalékanyag: 0—4 mm frakció: 660 kg/m^3
4—16 mm frakció: 940 kg/m^3
16—24 mm frakció: 240 kg/m^3
- 135 l/m^3 víz

fenti követelményeknek megfelelő hatásmechanizmusú, hazai forgalomban megbízhatóan beszerezhető betonadalékszer-ek kizárólagos vagy kombinált használatával kívántuk alkalmassá tenni „Y” elemek gyártásához. Már a laborkísérletek műszaki előkészítéskor egyértelmű lett, hogy feszített vasbetonelemek gyártásához is használhatóan inhibitrált vagy kloridmentes szilárdulásgyorsító adalékszer nincs forgalomban. A BARRA FROST hiánycikk, a lengyel importból kiváltására szánt GELEX licencvásárlási folyamata lelassult, a KEMIKÁL által gyártott KALCIDUR NV—3 és a „SPRINT” Kisszövetkezet POLIKALC-a inhibitrált ugyan, de nem olyan mértékben, hogy azok feszített elemek gyártásához is megbízhatóan használhatók lennének. Ennek ellenére — az adottságok korlátain belüli teljes körű tájékozódás érdekében — laborkísérleteket végeztünk

- 2%-os VISCOMENT—V,
- 4%-os KALCIDUR NV—3,
- 5%-os POLIKALC egyedi adagolásával, valamint
- VISCOMENT—V + KALCIDUR NV—3 és
- VISCOMENT—V + POLIKALC kombinált adagolásával is.

Laborkísérleteink — számunkra meglepő, de egyben megnyugtató — eredménye volt, hogy a vizsgált szilárdulásgyorsító betonadalékszerekkel készült betonoknak sem volt nagyobb a korai (1 és 3 napos) szilárdsága, mint a VISCOMENT—V-vel kevert vagy kombinált betonadalékszerrel készített betonoké.

Kísérleti tapasztalataink alapján az „Y” elemek gyártásához javasolt betonösszetételnél is — a korábban jól bevált — VISCOMENT—V betonadalékszer használata mellett döntöttünk. Az etalonbeton 2%-os VISCOMENT—V betonadalékszer adagolásával a gyártástechnológiai követelmények elérése mellett az alábbi szilárdulási ütemet biztosította:

- 1 napos korban: $R_m = 15,5 \text{ N/mm}^2$
- 3 napos korban: $R_m = 28,1 \text{ N/mm}^2$
- 14 napos korban: $R_m = 39,5 \text{ N/mm}^2$
- 28 napos korban: $R_m = 50,0 \text{ N/mm}^2$

Etalonbetonunk kontrollvizsgálatát az ÉMI Mechanikai Osztálya végezte és 1,5%-os VISCOMENT—V adagolással az alábbi szilárdulási ütemet dokumentálta:

- 1 napos korban: $R_m = 24,3 \text{ N/mm}^2$
- 7 napos korban: $R_m = 40,0 \text{ N/mm}^2$
- 28 napos korban: $R_m = 51,8 \text{ N/mm}^2$

Összefoglalva megállapítható, hogy gyártmányfejlesztésünk igényelte speciális betontechnológia VISCOMENT—V betonadalékszer használatával gazdaságosan megvalósult.

4. Összefoglalás

Korszerű és egyben gazdaságos betontechnológia ipari megvalósításának feltétele a betonadalékszeres tudatos és rendszeres használata.

Betonadalékszeres ipari alkalmazásának mennyiségi és minőségi fejlődését a színvonalas műszaki tájékoztatás, a hazai gyártmányok termékválaszték-bővítése, a megbízható ellátás és a használati értékűkhöz viszonyított gazdaságosságuk az utóbbi években nagymértékben elősegítették.

Az anyag- és energiamegtakarítás népgazdasági célkitűzéseinek építőipari megvalósításához az adalékszeres betontechnológiával elérhető eredmények feltárása és realizálása nélkülözhetetlen. Képlékenyítő és folyósító betonadalékszer-ek kellő mennyiségben rendelkezésünkre állnak a cementmegtakarítás 50 000 t/év elvárt mértékű teljesítéséhez. További számottevő energiamegtakarításra adna módot legalább egy kloridmentes szilárdulásgyorsító betonadalékszer forgalmazása, melynek alkalmazásával a vasbeton-előregyártás mesterséges betonszilárdításának jelenlegi energiaigénye sok helyen elhagyható lenne.

A betonadalékszeres termékválasztékának bővítése, a korszerűsített betontechnológia, valamint a megfelelő műszaki felkészültségű és gazdasági érdekeltségű felhasználás teljes körű megvalósításának eredményeként az adalékszeres betonhányad az 1990-es évek közepére hazánkban is elérheti a 30%-ot. Ezzel a cementmegtakarítás megkészserezhető, a mesterséges betonszilárdítás energiaigénye pedig töredékére csökkenthető. Az adalékszeres betontechnológia térhódításának járulékos haszna az építőipari minőség és megbízhatóság jelentős mértékű javulása.

Касони, И.:

Использование различных добавок к бетону на 31. Государственном Строительном Комбинате

Kászonyi, István:

Anwendung von Betonzusatzmitteln bei dem Bauunternehmen Nr. 31.

Kászonyi, István:

Application of Concrete Admixtures at the State Building Co. No. 31

Gyorsító és késleltető betonadalékszerek*

KRENNER PÁL

Kemikál Építőanyagipari Vállalat, Budapest

1. Szilárdulásgyorsító adalékszerek

A betonok kötésének, ill. szilárdulásának sebessége erősen függ az alkalmazott cement minőségétől és mennyiségétől, a víz—cement-tényezőtől és a beton, ill. a környezet hőmérsékletétől. Ezeknek a tényezőknek az adott körülmények mellett lehetséges optimális megválasztása esetén a cement hidratációját vegyszerekkel is befolyásolhatjuk.

A tulajdonképpeni szilárdulásgyorsítók kémiai hatásukkal gyorsítják a klinkerásványok hidratációját. Ennek eredményeként a beton korai szilárdsága jelentősen megnő. Így a szerkezetet hamarabb lehet kiszaluzni, szállítani vagy terhelni. Csökkenthető a kiszaluzási szilárdság eléréséhez szükséges gőzölési idő, ill. hőmérséklet, és a beton szilárdulása még alacsony, 0 °C alatti hőmérsékleten is jelentős. Egyes gyorsítók mellékhatásként csökkenthetik a bedolgozási időt, ill. bizonyos mértékig a végszilárdságot, és növelhetik a beton zsugorodását. Az igen gyors kötést eredményező lötbeton-adalékszereket és a — pl. vizbetörést elfojtására alkalmas — pillanatkötőket nem soroljuk ide.

A legrégebben vizsgált és alkalmazott gyorsítószer a kalcium-klorid. Nagyobb adagolásban pillanatkötőként is használható, ha a zsugorodást növelő és a végszilárdságot csökkentő hatását figyelembe vesszük. Szilárdulásgyorsítóként vasalatlan betonba legfeljebb 3%-ot szabad adagolni, a cement tömegére vonatkoztatva, mert így az előbb említett hátrányos mellékhatások még elfogadható határok között tarthatók. Vasalt betonban az elektrolitok, de különösen a kloridionok fokozzák a vasalás korróziójának veszélyét. Ezért vasalt betonba a cement tömegére számítva legfeljebb 1,5% CaCl_2 -t szabad adagolni, és be kell tartani az alábbi korlátozásokat (MI 04.19-81):

- a cementtartalom legalább 250 kg/m³ legyen;
- az acélbetétek átmérője legalább 7 mm legyen;
- a betont géppel kell megkeverni;
- a megszilárdult beton nem érintkezhet tartósan vagy sűrűn váltakozva gőzzel vagy nedvességgel;
- 20 m-es körzetben nem lehet nagyfeszültségű villanyvezeték;
- feszített betonhoz kloridos szereket alkalmazni tilos.

A lefolytatott vizsgálatok arra is rámutattak, milyen fontos, hogy a beton tömören, hézagok nélkül és kellő vastagságban takarja a vasalást. A korrózió veszélye inhibitorok alkalmazásával is csökkenthető.

A kloridmentes gyorsítók hatékonysága általában elmarad a kloridosakétól. Egyes típusok csak alacsony víz—cement-tényező esetén hatékonyak, mások ugyan jó hatású fagyásgátlók, de nagyobb hőmérsékleten hatástalanok, vagy csökkentik a szilárdságot. Ezért, továbbá magas költségük és korlátozott beszerezhetőségük miatt alkalmazásuk szűk körű.

A szilárdulásgyorsítókkal szemben az MI-04.560 az alábbi követelményeket támasztja:

- a szer hatására a beton konzisztenciája ne romoljon;

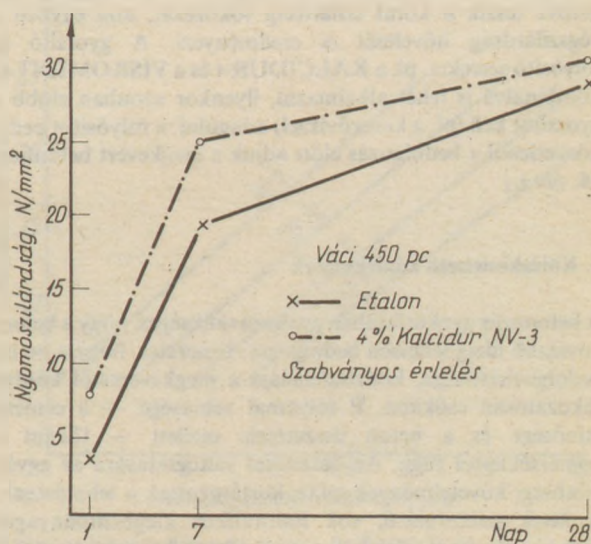
* Az SZTE Cement Szakosztály Beton Szakcsoportja ankétján 1986. december 11-én elhangzott előadás.

- az adalékszeres beton 20 ± 3 °C-on legalább 1 óráig bedolgozható legyen;
- a beton légtartalma legfeljebb 1,5%-kal nöhet;
- a javasolt gyorsítószer-adagolás (1x) hatására a nyomószilárdság 1 napos korban 25%-kal, 7 napos korban 10%-kal haladja meg az etalonét, és 28 napos korban érje el legalább annak 90%-át;
- kétszeres mennyiségű vegyszer (2x) hatására a nyomószilárdság 1 napos korban legalább 40%-kal legyen nagyobb, 7 és 28 napos korban teljesítse az 1x-re vonatkozó követelményt;
- a kloridmentes gyorsítókkal 1 napos korban legalább 20% (1x), ill. 30% (2x) többletszilárdságot lehessen elérni;
- a beton zsugorodása 56 napos korban legfeljebb 35%-kal lehet nagyobb az etalon-betonénál.

A KEMIKÁL által legrégebben gyártott hagyományos gyorsítószer a *TRICOSAL S III*. Hatóanyaga 25% CaCl_2 -dal egyenértékű, így vasalatlan betonhoz legfeljebb 12%-os adagolásban használható. Vasbetonhoz nem ajánljuk.

A *KALCIDUR NV-3* a kalcium-klorid mellett inhibitorként nátrium-nitritet tartalmaz. Javasolt adagolása 0 °C alatt (–10 °C-ig) 4–6%, 0 °C fölött és gőzölés esetén 2–4%. A maximális adagolással bevitt klorid mennyisége nem éri el az ME 19–63-ban vasbetonra engedélyezett mennyiség felét. A *KALCIDUR NV-3* szilárdulásgyorsító hatását az ÉTI-nél 1985-ben végzett vizsgálat alapján az 1. ábra mutatja. Az FTV-nél végzett természetes kitéti és laboratóriumi gyorsított ciklusvizsgálatok szerint, ha a beton kellően tömör, akkor *KALCIDUR* alkalmazása esetén sem jelentkezik a vasalás korróziója.

A *KALCIDUR NV-3* nagy hátránya, hogy a benne levő nitrit erős mérge, így néhány korty „elfogyasztása” súlyos mérgezést okoz. Bár ezt a veszélyt minden ismertetőnkben és a göngyölegeken is feltűnően feltűntettük, mégis emberi gondatlanságból minden évben bekövetkezett egy-egy súlyos



1. ábra. A *KALCIDUR NV-3* hatása a beton szilárdulására

baleset. Ez volt a legfőbb indítéka, hogy vállalatunk kutatói olyan inhibitorot kerestek, ami nem mérgező, és mégis hatékonyan gátolja a korróziót; amellet pedig a beton egyéb tulajdonságaira sincs káros hatással. Számos vegyület kipróbálása után sikerült is e követelményeket kielégítő szerves inhibitorokat találni. A CaCl_2 mennyiségét változtatlanul hagyva megkerestük az inhibitor szükséges (hatékony) mennyiségét. Az új **KALCIDUR 85** elnevezésű gyorsító műszaki alkalmassági vizsgálatát az ÉMI lefolytatta, és annak alapján alkalmazását az ÉVM 1991-ig engedélyezte. A **KALCIDUR 85** szilárdulásgyorsító hatását — az ÉTI Betontechnológiai Osztályán végzett vizsgálatok alapján — a 2—5. ábrák szemléltetik. Az üzemi gyártás és az ipari alkalmazás megkezdődött. Ezekkel párhuzamosan hosszabb időtartamú szilárdsági és korróziós vizsgálatok még folyamatban vannak.

2. Fagyásgátló adalékszerek

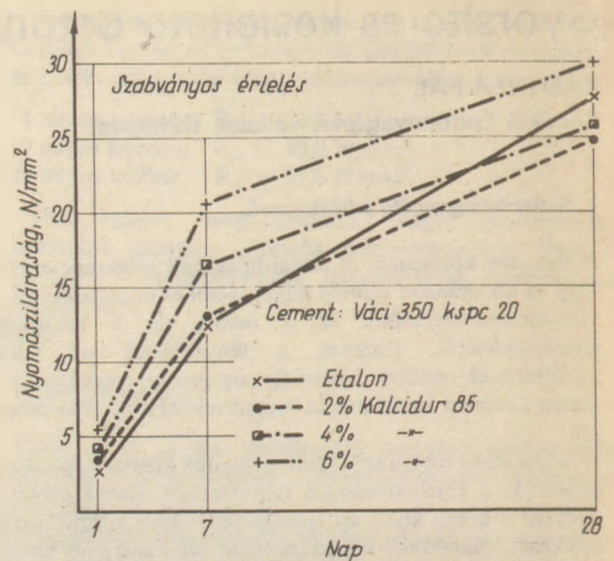
A fagyásgátló szerek hatékonyságának vizsgálatára egységes módszerek, ill. követelmények még nem alakultak ki, így ezeket az MI-04.560 sem tartalmazza. Ennek talán az lehet az oka, hogy az eltérő éghajlati viszonyok és építési szokások miatt a külföldi gyakorlat sem egységes. A kloridos gyorsítók általában alacsonyabb hőmérsékleten is hatékonyak; -10°C külső hőmérsékletig biztosítják a beton szilárdulását. A hideg időben készített betonokra vonatkozó előírásokat (MI-04-19) fagyásgátló vagy szilárdulásgyorsító szerek használata esetén is figyelembe kell venni (nagyobb mennyiségű, gyorsabb szilárdulású cement alkalmazása, az adalékanyag és/vagy a keverővíz melegítése, a beton hőszigetelése, melegítése). Az adalékszerek úgy fejtik ki hatásukat, hogy a szilárdulás gyorsításával lerövidítik azt az időt, amikor a beton a megfagyásra különösen érzékeny, illetve leszállítják a betonban lévő víz fagyáspontját.

A KEMIKÁL által az osztrák MEYNADIER cég know-how-ja alapján gyártott **BARRA FROST** kloridmentes szer szilárdulásgyorsító hatása — bár kisebb a kloridos szerekénél — kielégíti az MI-04.560 előírásait, és fokozza a hideg időben történő betonozás biztonságát.

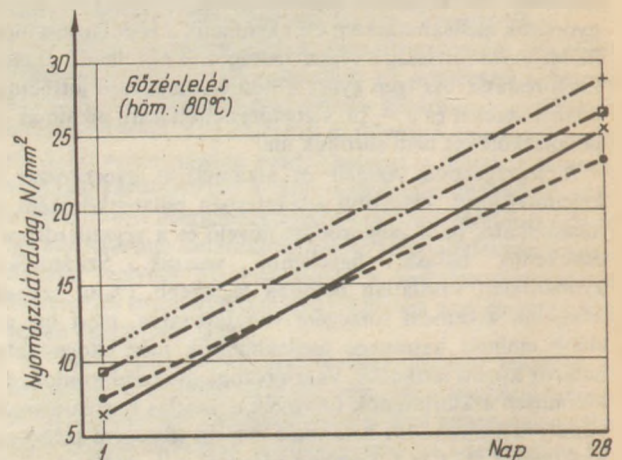
Meg kívánom még említeni, hogy egyes — főként szintetikus — folyósító szerek a víz—cement-tényező jelentős csökkentése révén minden hőmérsékleti tartományban lehetővé teszik a korai szilárdság fokozását, ami egyben a végszilárdság növelését is eredményezi. A gyorsító és folyósító szereket, pl. a **KALCIDUR**-t és a **VISKOMENT**-et kombinálva is lehet alkalmazni, ilyenkor azonban előbb a gyorsítót kell (pl. a keverővízzel) adagolni, a folyósítót pedig közvetlenül a bedolgozás előtt adjuk a megkevert betonhoz. (6. ábra.)

3. Kötéskésleltető adalékszerek

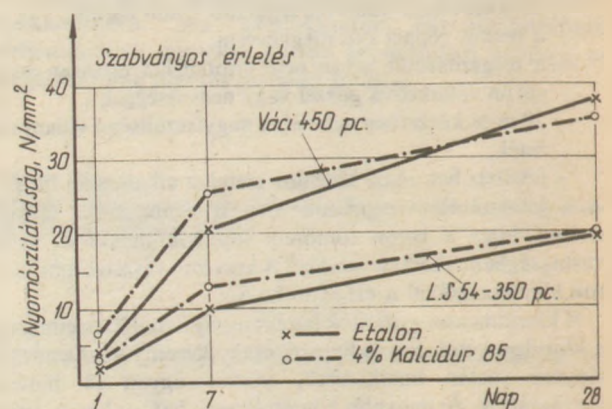
A betonozás gyakorlatában gyakran szükséges, hogy a betont hosszabb ideig lehessen bedolgozni. Ismeretes, hogy a beton bedolgozhatósága, konzisztenciája a megkeveréstől kezdve fokozatosan csökken. E folyamat sebessége — a cement minősége és a beton összetétele mellett — főként a hőmérséklettől függ. Az összetétel változtatására az egyéb minőségi követelmények miatt korlátozottak a lehetőségek. A lassú szilárdulású, sok hidraulikus kiegészítőanyagot tartalmazó cementeknek pedig a bedolgozhatósága (a kötés kezdete) nem elég hosszú, ellenben a szilárdulásuk lassabb.



2. ábra. A **KALCIDUR 85** hatása a beton szilárdulására



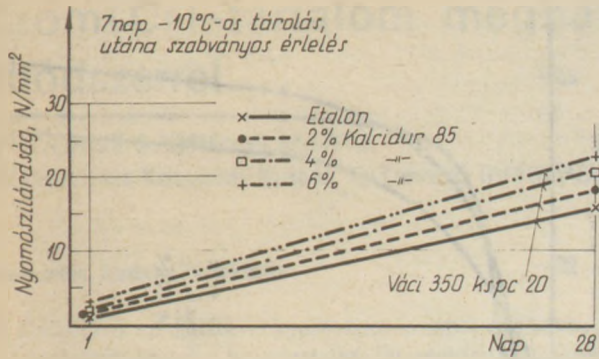
3. ábra. A **KALCIDUR 85** hatása a beton szilárdulására



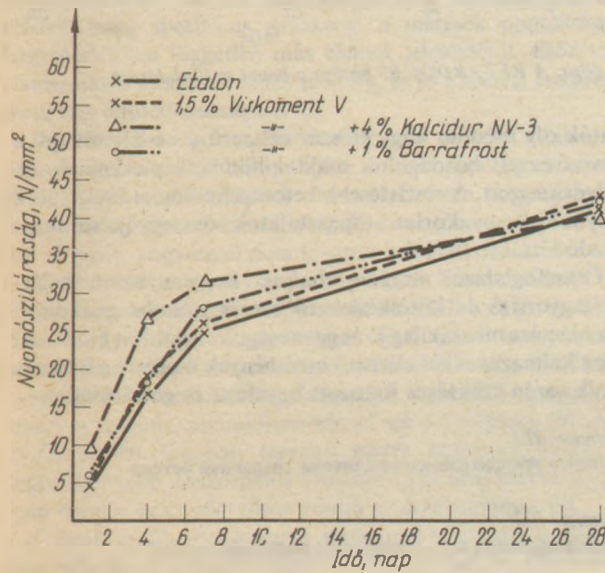
4. ábra. A **KALCIDUR 85** hatása a betonok szilárdulására

Késleltető vegyszerekkel elérhető, hogy a betont még 24—26 órákig is be lehet dolgozni, és szilárdsága 7 nap után eléri, sok esetben meg is haladja a frissen bedolgozott etalonét. Vegyszeres késleltetésre az alábbi esetekben lehet szükség;

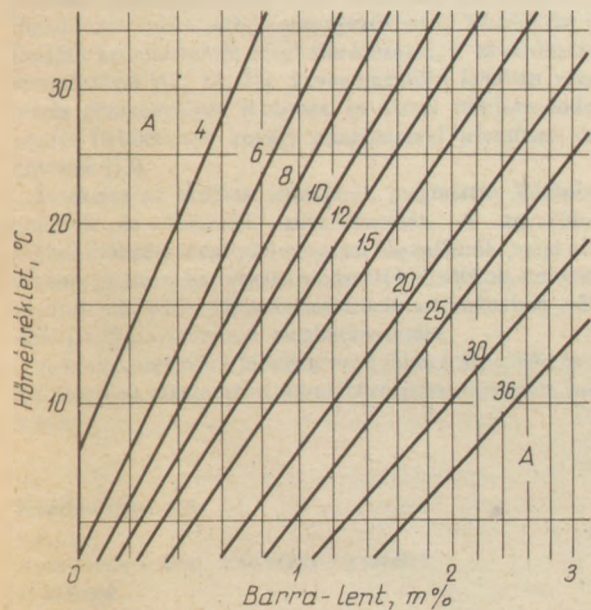
— nagyobb szállítási távolság;



5. ábra. A KALCIDUR 85 fagyásgátló hatása hidegben



6. ábra. A VISKOMENT—V keverhetőségének vizsgálata



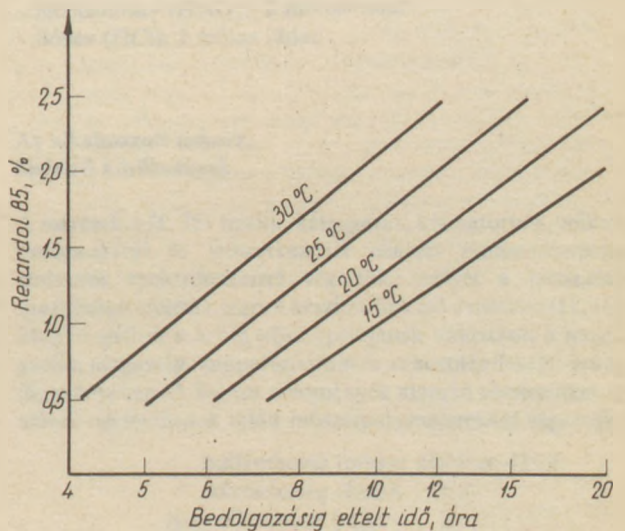
7. ábra. A BARRA LENT adagolása a betonhőmérséklet és a vibrálás előtti pihentetési idő függvényében

- elhúzódo bedolgozás;
- nagyobb környezeti hőmérséklet;
- nagyobb tömegű beton munkahézag nélküli bedolgozása;
- utóvibrált vízzáró beton készítése.

A kötéskelettelőkkel szemben az MI-04.560 a következő főbb követelményeket támasztja:

- a vegyszeres beton konzisztenciája ne legyen rosszabb az etalonénál, és megfelelő adagolás esetén 6 óra alatt a k_{CF} legfeljebb 0,1-gyel csökkenjen, ill. ne legyen kisebb 0,75-nél;
- a beton légtartalma legfeljebb 1,5%-kal nöhet;
- a késleltetve bedolgozott vegyszeres beton nyomószilárdsága 28 és 91 napos korban érje el a frissen bedolgozott etalon-betonét;
- a frissen bedolgozott és a 6 órával később utánadolgozott beton közötti hasítószilárdság 28 napos korban az etalonénak legalább 60%-a legyen;
- a késleltetett beton zsugorodása 56 napos korban legfeljebb 35%-kal lehet nagyobb az etalon-betonénál.

Vállalatunk a SZIKKTI korábbi kutatásai alapján közel 20 éve gyártja a szerves hatóanyagú *RETARDOL F* késleltetőt, ami a cement tömegére vonatkoztatott 1—2%-os adagolásban átlagos körülmények között 9—12 órás késleltetést tesz lehetővé. A hatás időtartama azért nem növelhető, mert magasabb adagolás esetén kötési, ill. szilárdulási rendellenességek léphetnek fel. Különleges műtárgyak betonozásához ezért a kivitelezők import késleltetőket hoztattak be, mignem vállalatunk 1978-ban osztrák koncentrátumból megkezdte a *BARRA LENT* előállítását. A felhasználók műszaki tapasztalatai utóbbival igen kedvezőek voltak, észrevételeket csak viszonylag magas árára és az importból adódó időszakos beszerzési nehézségekre kaptunk. Ezért kerestünk és szerencsésen találtunk is olyan, itthon hozzáférhető szerves hatóanyagokat, amelyek megfelelő kombinációja a legjobb külföldi késleltetőkéhez hasonló hatást tud nyújtani. A kidolgozott *RETARDOL 85* késleltetőszert műszaki alkalmazását az ÉMI megvizsgálta, és pozitív véleménye alapján alkalmazását az ÉVM engedélyezte. A *RETARDOL 85* a vízépítés és ivóvízellátás területén is alkalmazható (VITUKI törzskönyvi száma: 1-91).

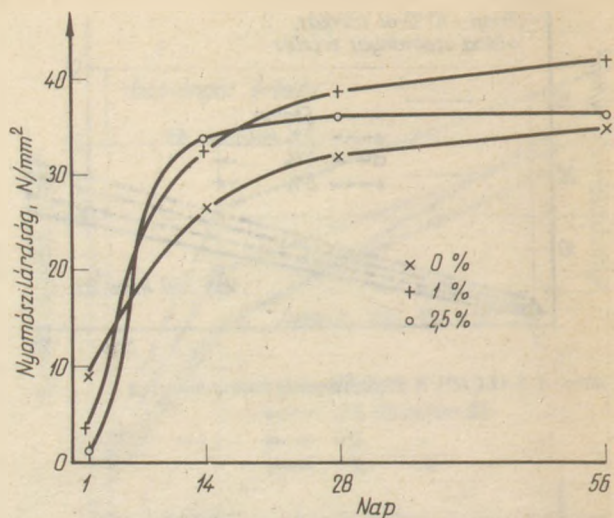


8. ábra. A beton bedolgozhatósága a RETARDOL 85 adagolásának függvényében

A késleltetőszerek hatékonyságának megítéléséhez, a szükséges adagolás megválasztásához a külföldi gyártók gyakran igen tetszetős diagramokat adnak (7. ábra). Ezeket a gyakorlatban nem szabad mechanikusan használni, mivel a cement minősége, a víz—cement-tényező és az állandóan változó hőmérséklet is befolyásolja a kötést. Emellett a bedolgozhatósági idő attól is függ, hogy milyen eszközzel végezzük a bedolgozást, ill. ezzel összhangban milyen módszerrel mérjük a konzisztencia romlását. Az alábbiakban a RETARDOL 85-re is megadunk egy tájékoztató diagramot (8. ábra), de hangsúlyozzuk, hogy az csak támpont az MSZ 4714/4. szerint elvégzendő munkahelyi vizsgálatokhoz. Több kivitelező gyakorlati tapasztalata szerint a bedolgozhatóság megítélésére igen alkalmas a HUMM-szonda. Ezzel mért 70—80 ütés mellett a betont még be lehet dolgozni. Az ÉMI vizsgálatai e nézetet alátámasztották: a 2,5% RETARDOL 85-öt tartalmazó beton 20 °C-on 24 órában 71 ütést igényelt a HUMM-szondával, és az ilyen korban összedolgozott kocka hasítószilárdsága az etalonénak 71%-át mutatta. A RETARDOL 85 javasolt adagolása 0,5—2,5%. A kisebb adagolást átlagos körülmények mellett széles körben javasoljuk. Gondoljuk csak meg, hogy még a jól szervezett és gépesített építkezéseken is hányszor fordul elő torlódás, várakozás, és akkor egyedüli „kézenfekvő megoldás” a vízcsap. Hát még a házilag kivitelezéseknél hányszor fordul ez elő! A késleltető 30—50 Ft/m³ többletköltségét bizonyára sokan vállalnák, ha tudnának erről a lehetőségről.

A késleltetett betonok szilárdulása az első napokban természetesen lassúbb, később azonban felgyorsul, és a szilárdság 7 napos korban általában utoléri a vegyszer nélküli betonét (9. ábra), amit a kiszáradás vagy terhelés előtt mérlegelni, lehetőleg mérni kell. Fokozottan kell óvni a késleltetett betont a kiszáradástól, mert ha a beton megszilárdulás előtt kiszárad, súlyosan és véglegesen károsodhat.

Gyakran felvetődik a késleltetőszerek kombinálhatóságának kérdése is. A szabvány habarcsokon végzett előkísérletek szerint a KEMIKÁL által gyártott és forgalmazott késleltető és képlékenyítő, ill. folyósító szerek kombináltan is alkalmaz-



9. ábra. A RETARDOL 85 hatása a beton szilárdulására

hatók oly módon, hogy először célszerű a késleltetőt (pl. a keverővízzel) beadagolni, majd külön a képlékenyítő, ill. folyósító szert. A részletesebb betontechnológiai vizsgálatok folynak, a gyakorlati tapasztalatok összegyűjtése megkezdődött.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a beton szilárdulásgyorsító és kötésekkésleltető szerek számos gyakorlati problémára műszakilag jó és gazdaságos megoldást kínálnak. Az alkalmazásukkal elérhető eredmények megérik a használatuk során szükséges fokozott figyelmet és gondosságot.

Кренень, П.:

Добавки ускорители и замедлители твердения бетона

Krenner, Pál:

Beschleunigende-, bzw. verzögernde Betonzusatzmittel

Krenner, Pál:

Accelerating and Retarding Admixtures.

Króm(Cr)-tartalom meghatározása atomabszorpciós módszerrel

FODORNÉ SZÖRÉNYI MÁRTA

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

Bevezetés, irodalmi áttekintés

A hulladékok vizsgálatával kapcsolatos korábbi cikkünkben [1] részletesen leírtuk a krómtartalom fotometriás és térfogatossal mérési módszerrel végzett meghatározásának menetét, és értékeltük a vizsgálati eredményeket.

A krómtartalom meghatározása elvégezhető atomabszorpciós módszerrel is. Az atomabszorpciós elemzési eljárás előnye, hogy specifikus, érzékeny, a mérések pontossága nagymértékben független más elemek jelenlététől. Előzetes elválasztásra általában nincs szükség, és jó a mérési eredmény reprodukálhatósága is [2].

Az atomabszorpciós spektrometriáról számos általános jellegű, illetve szűkebb témakörre szorított könyvet írtak [3–8]. Ezek a szakkönyvek olyan részletesen tárgyalják az atomabszorpciós módszer kialakulásának történetét és elméleti alapjait, hogy ezzel nem kívánunk foglalkozni.

Különböző típusú anyagok, oldatok stb. krómtartalmának meghatározásával igen sok publikáció foglalkozik [3, 9–16]. Ezek tárgyalják a mintaoldatban lévő többi komponens jelenlétében fellépő zavaróhatásokat, és azok kiküszöbölésére módszereket (dinox/acetilén láng stb.), mentesítő anyagokat (szerves reagens, ammónium-klorid stb.) ajánlanak [9]. Az N_2O /acetilén lángban történő mérés hátránya, hogy a legérzékenyebb abszorpciós vonalon (359 nm) mérve a zaj igen magas, és ez jelentősen rontja az érzékenységet [9].

Galvánfűrdők ellenőrzésére, mivel ezek már oldat formájában vannak, az atomabszorpciós módszer igen jól alkalmazható főalkotók és nyomelemek mérésére egyaránt. A nyomelemek vizsgálatához készített kalibrálóoldatoknak a mintaoldattal azonos alapösszetételűnek kell lenniük, vagy a vizsgálatokhoz additív módszert kell alkalmazni [3]. Több kutató foglalkozik szilikátokban szennyezőként és alkotóként előforduló krómtartalom meghatározásával, a zavaróhatások vizsgálatával [12, 14, 16]. Levegő/acetilén lángban végzett mérés érzékenységét KODAMA és társai nátrium-dodecilszulfát (felületaktív anyag) adagolásával jelentősen megnövelték [13].

Értékelve az átnézett irodalmat, megmértük különböző anionok és kationok zavaróhatását. A zavaróhatás kiküszöbölésére mentesítő reagenst használtunk, majd alkalmaztuk az atomabszorpciós módszert hulladékok, szilikátok, oldatok stb. 0,01–50% koncentrációtartományban előforduló Cr_2O_3 -tartalmának meghatározására.

A következőkben a laboratóriumunkban kipróbált és már rutinszerűen alkalmazott atomabszorpciós módszert ismertetjük.

Kísérleti rész

A meghatározáshoz szükséges vegyszerek és oldatok

Ammónium-acetát-oldat, pH = 4,5

Készítése: 5 g ammónium-acetátot oldjunk 100 cm³

desztillált vízben, adjunk hozzá 9 cm³ tömény ecetsavat, öntsük át 1000 cm³-es mérőlombikba, desztillált vízzel töltsük fel és elegyítsük.

Kénsav (H₂SO₄), 2 mólos oldat

Króm(III)-standard oldat (1 mg Cr/cm³) „A” jelű:

TITRISOL MERCK 9948:

mossuk az ampulla tartalmát 1000 cm³-es mérőlombikba, desztillált vízzel töltsük fel és elegyítsük

Króm(III)-standard oldat (0,1 mg Cr/cm³) „B” jelű:

Mérjük az „A” jelű standard oldatból 25 cm³-t 250 cm³-es mérőlombikba. Desztillált vízzel töltsük fel és elegyítsük.

Lantán(III)-oldat, 5%-os

Készítése: 58,6 g lantán-oxidot (La₂O₃) oldjunk 800 cm³ desztillált vízben, melyhez előzőleg már 100 cm³ tömény sósavat öntöttünk. Keverés, melegítés közben oldjuk, hűtsük szobahőmérsékletre, töltsük 1000 cm³-es mérőlombikban desztillált vízzel fel és elegyítsük.

Összehasonlító oldatsorozat készítése a króm méréséhez:

a) Az „A” jelű oldatból készítsünk desztillált vizes hígítással 0–10–50–100–150–200–250–300–400 µg/cm³ töménységű oldatokat.

b) A „B” jelű oldatból készítsünk desztillált vizes hígítással 0–1–2–5–10–15–20–30–40 µg/cm³ töménységű oldatokat.

Az összehasonlító oldat készítésénél a mintaoldat sav-, illetve feltárolási-koncentrációját figyelembe kell venni, és azt meghatározott mennyiségben az összehasonlító oldathoz kell adni. A pontos hitelesítő oldatsorozat fontos feltétele az atomabszorpciós elemzésnek.

Lítium-metaborát (LiBO₂), szilárd

Salétromsav (HNO₃), 2 mólos oldat

Sósav (HCl), 2 mólos oldat.

Az alkalmazott műszer, kísérleti körülmények

A méréseket IL 751 típusú, kétsugaras, kétcsatornás, mikroprocesszorral és írószerkezettel ellátott atomabszorpciós emissziós spektrométerrel végeztük, melyet a használati utasításban előírtak szerint készítettünk elő a mérésre [17, 18]. Megvizsgáltuk a króm abszorpciójának változását a megfigyelési magasság, lámpafűtőáram és az acetilén/levegő-arány függvényében. A kapott eredmények alapján méréseinket az alábbi optimálisnak talált műszerparaméterekkel végeztük:

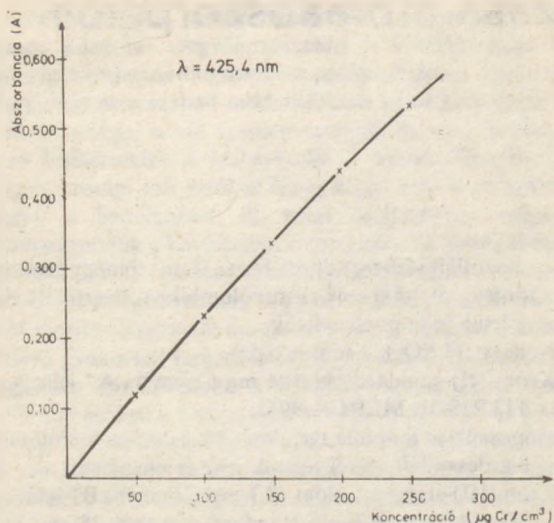
hullámhossz (nm) = 357,9 és 425,4

sávszélesség (nm) = 0,5

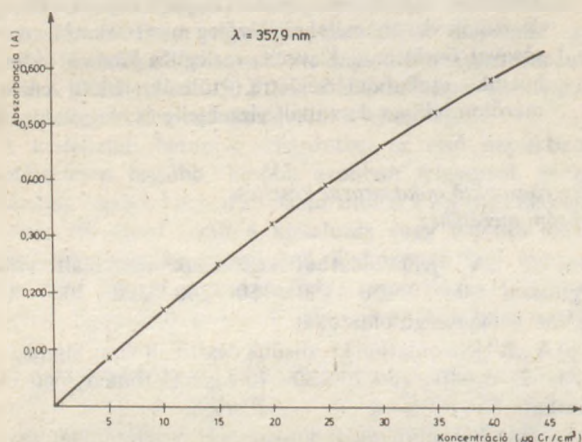
lámpafűtőáram (mA) = 2

megfigyelési magasság (mm) = 0

acetilén (liter/perc) = 3



1. ábra. Króm (Cr) analitikai elemzőgörbéje 425,4 nm hullámhosszon mérve



2. ábra. Króm (Cr) analitikai elemzőgörbéje 357,9 nm hullámhosszon mérve

Minden mérést háromszor ismétlünk meg, és a számításnál a három mérésből adódó számtani középértéket vesszük figyelembe. Főkomponensek AAS-módszerrel történt meghatározásakor a nagy hígításból adódó hibák elkerülésére célszerű a mérést olyan hullámhosszon végezni, melynél a mérés érzékenysége esetleg nagyságrenddel kisebb, mint a legérzékenyebb rezonanciavonalon mért érték. Króm meghatározását általában két hullámhosszon végzik:

$$\begin{aligned} \text{hullámhossz (nm)} &= 357,9 \text{ és } 425,4 \\ \text{érzékenység } (\mu\text{g/cm}^3) &= 0,05 \quad 0,5 \end{aligned}$$

Kísérleteink során a minták krómtartalmától függően mindkét vonalon végeztünk méréseket.

Az 1. és 2. ábrán a króm e két hullámhosszon mért analitikai elemzőgörbéje látható. A két görbe jól szemlélteti az érzékenységekben mutatkozó jelentős különbséget.

Mintaelőkészítés

A vizsgálandó minta előkészítését mindig az adott feladatnak megfelelően végezzük. Más mintaelőkészítést alkalmazunk,

ha az összes fémtartalom ismeretére van szükség, és mást, ha csak a kioldódó (kioldható) fémek mennyiségének meghatározása a feladat [19].

Abban az esetben, ha a vizsgált minta összes krómtartalmának meghatározására van szükség, a mintaelőkészítés ömlesztéses módszerrel (litium-metaborát) történik, az alábbiak szerint [20]:

A vizsgálandó mintából 100–200 mg-ot mérünk Pt/Au ötvözetű tégelybe (magasság: 35 mm, átmérő: 30 mm. Összetétel: 85% Pt + 10% Rh + 5% Au) és 500 mg litium-metaboráttal jól elkeverjük, és még 500 mg litium-metaborátot mérünk a tetejére. A tégely tartalmát elektromos kemencében 1000 ± 25 °C-on 15–30 percig hevítjük. A még forró tégely tartalmát 100 cm^3 2 mólós savba (sósav vagy salétromsav) öntjük, majd a tégelyt is belemerítjük. Miután kiemeltük és kimostuk a tégelyt, a mintaoldatot mágneses keverőn intenzíven keverjük, míg az ömledék feloldódik. 10–15 perc eltelte után tiszta oldatot kapunk.

Környezetvédelmi szempontból sok esetben nincs szükség az összes fémtartalom ismeretére, csak a vízzel, savval, acetáttal stb. kioldható rész mennyisége a fontos.

Ezek a kioldások a természetben lejátszódó folyamatok (pl. esővíz, talajvíz stb.) hatására végbemenő kioldódás modellezésére szolgálnak, és az OKI-KVI által kidolgozott szabvány alapján készíthetők el [19].

A szabvány a desztillált vizes, sósavas (2 M), salétromsavas (2 M), kénsavas (2 M) és ammónium-acetátos (pH = 4,5) kioldást javasolja a hulladékok vizsgálatára.

Mintaelőkészítéskor a feltárás vagy kioldás után kapott mintaoldatot meghatározott térfogatra töltjük. Ha a mintaoldatot hígítani kell, a hígítás mértékének megfelelően változtatni kell az összehasonlító oldatokhoz adott feltárószert, kioldósav vagy acetát mennyiségét, hogy az a mintaoldattal azonos mennyiségű legyen.

Kémiai zavaróhatások vizsgálata

Azok a zavaró tényezők, amelyek a rezonanciasugárzást abszorbeáló atomokra hatnak a lángban, főként kémiai hatások és magából a lángból vagy a mintaoldatból erednek.

Anionok által okozott zavaróhatás

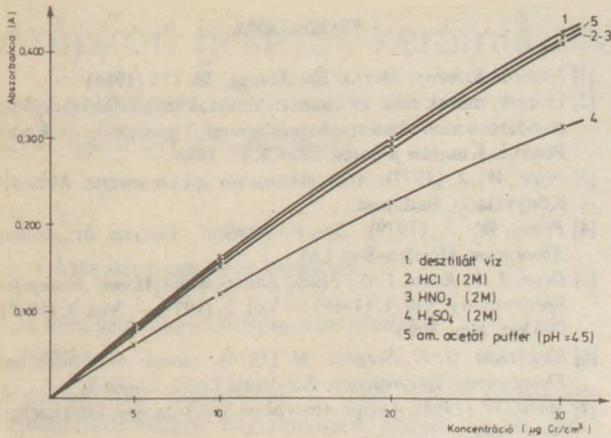
Mintaelőkészítés során a kioldásnál különböző savakat használunk, illetve ömlesztéses módszerrel visszük oldatba a szilárd mintát.

Megvizsgáltuk a kioldószerek króm abszorpciójára gyakorolt hatását. A mérési eredményeket a 3. ábrán foglaltuk össze.

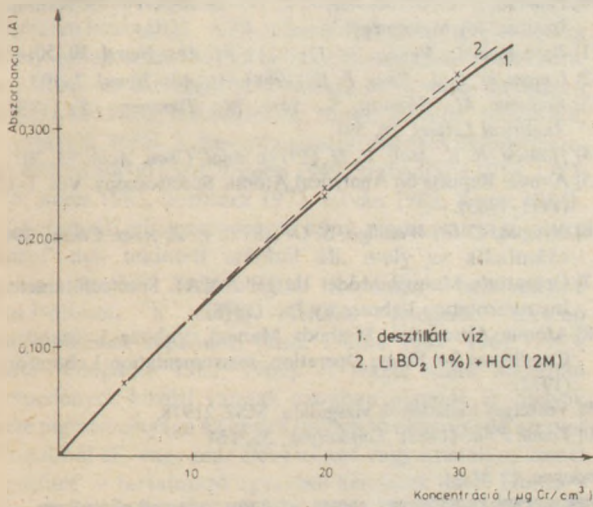
Mint az ábrából látható, a különböző savas oldatokban az abszorpció jel csökken. A jelcsökkenés mértéke a desztillált vizes mátrixhoz képest kénsavas oldatban a legnagyobb, kb. 25%-os.

Litium-metaborát jelenlétében mért abszorpció görbét a 4. ábra szemlélteti. A feltárószertben, a mérendő elemhez képest nagy feleslegben jelenlévő könnyen ionizálódó litium az abszorpció jelet kismértékben megnövelte.

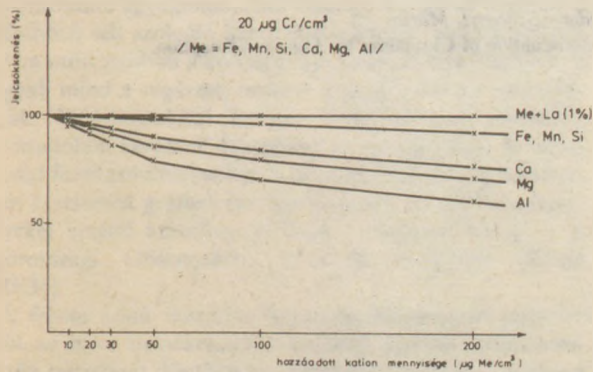
Az ábrázolt mérési eredmények alapján megállapítható, hogy az összehasonlító oldatokat úgy kell készíteni, hogy a sav-, illetve feltárószert-koncentráció a mintaoldattal azonos legyen.



3. ábra. Kioldószerek hatása a króm abszorpciójára



4. ábra. Litium-metaborát jelenlétében mért abszorpciós görbe



5. ábra. Különböző kationok hatása a króm abszorpciójára

Kationok által okozott zavaróhatás

Számítva arra, hogy nem áll mindig rendelkezésünkre a vizsgált anyagtípushoz hasonló összetételű standard minta, megvizsgáltuk néhány — a vizsgált anyagtípusokban leggyakrabban előforduló — kationnak a króm abszorpciójára gyakorolt hatását.

A következő kationokat vizsgáltuk: alumínium, kalcium, magnézium, mangán, szilícium és vas. A króm-kation arányt 1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10-nek választottuk.

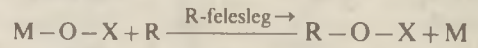
Mérési eredményeinket az 5. ábrán ábrázoltuk.

Vas, mangán és szilícium jelenléte kismértékben csökkenti az abszorpciós jelet.

Jelentős mértékű zavaróhatást tapasztaltunk az Al, Ca és Mg jelenlétében.

A fellépő zavaróhatás a hőálló vegyületek képződésével magyarázható, azaz a mérendő elemet tartalmazó vegyületek és gyökök az alkalmazott láng hőmérsékletén (acetilén/levegő láng) nem bomlanak le egyes atomokká. Ilyen esetben mentesítő reagens adagolása szükséges.

A mentesítő reagensnek (R) az a feladata, hogy a kémiai egyensúlyt a kívánt irányba eltolja, és a szabad atomok (M) keletkezését elősegítse:



Azok a fémek alkalmasak mentesítő reagensnek, melyeknek hőálló oxidói vannak. Leggyakrabban a lantanát használják erre a célra. Ezt használtuk mi is a kísérletek során. Az 5. ábra szemléletesen mutatja, hogy az 1% koncentrációban jelenlevő lantanát az abszorpciót megnövelte, és a vizsgált kationok zavaróhatását teljes mértékben megszüntette.

A különböző anyagtipusok vizsgálatok a mintaoldathoz lantanát adtunk, és az összehasonlító oldatokat is ennek megfelelő lantanát- és feltároló- (vagy kioldósav-) mennyiséggel készítettük.

A vizsgálati eredmények értékelése, mérési eredmények pontosságának ellenőrzése

Az atomabszorpciós mérési eredmények értékelése többféle módszerrel történhet. Leggyakrabban kalibrációs görbe (mérőgörbe) segítségével vagy additív módszerrel értékelünk, vagy a mérőgörbe, ill. grafikus kiértékelés helyett „számítóképletet” használunk.

1. táblázat

Különböző nemzetközi standard minták Cr₂O₃ tartalma

Minta jele	Várt érték %	Mért érték			
		Kémiai elemzés		AAS	
		%	± s%	%	± s%
NBS 103a	32,06	31,89 ^a	0,26	30,92	0,65
BCS 369	17,20	17,03 ^a	0,76	17,26	0,96
NBS 308	41,50	41,70 ^a	0,20	41,26	0,44
BCS 381	0,33	0,32 ^b	3,1	0,33	3,5
BCS 382	0,80	0,76 ^b	1,9	0,79	1,6

^a — térfogatós módszer [1]

^b — fotometriás módszer [1]

Megjegyzés: a százalékos szórás számítása az alábbi képlettel történt:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s\% = \frac{\pm s \cdot 100}{x}$$

Különböző szilikátok, hulladékok, iszapok stb.
Cr₂O₃ tartalma

Minta jele	Mért érték			
	Kémiai elemzés		AAS	
	%	±s%	%	±s%
Tűzálló 1	21,23 ^a	0,70	21,48	0,82
Tűzálló 2	19,15 ^a	0,88	19,30	0,78
Hulladék A ₁	37,21 ^a	0,52	36,95	0,80
Hulladék A ₂	26,36 ^a	0,73	26,52	0,74
Hulladék A ₃	12,38 ^a	0,86	12,50	0,95
Agyag 1	0,76 ^b	2,8	0,68	3,5
Üveg	0,025 ^b	8,9	0,03	11
Zeolit	0,05 ^b	7,8	0,05	8,9
Zománchulladék	0,04 ^b	8,2	0,05	9,3
Mosási hulladék	0,06 ^b	7,6	0,06	12
Iszap 1	0,02 ^b	8,2	0,03	9,6
Fémsó-iszap	0,38 ^b	3,8	0,36	5,9

^a — térfogatós módszer [1]

^b — fotometriás módszer [1]

A mérési eredmények pontosságának ellenőrzésére meghatároztuk néhány nemzetközi standard minta krómtartalmát. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A mérési eredmények jól megközelítették a standard minta, illetve a más független analitikai módszerrel kapott értékeket. Vizsgálataink során három párhuzamos mérést végeztünk. Meghatároztuk különböző szilikátok, hulladékok, iszapok, vizek stb. összes krómtartalmát is. A kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy az atomabszorpciós módszer — a mintatípusnak megfelelő mintaelőkészítés után — jól alkalmazható a különböző szilikátiparban előforduló anyagok, melléktermékek, hulladékanyagok, vizek stb. krómtartalmának meghatározására.

- [1] Fodorné Szörényi Márta: *Építőanyag*, **38**, 175 (1986).
- [2] Üvegek, mázak cink- és ólomtartalmának meghatározása belső standardos atomabszorpciós módszerrel. Témafelelős: dr. Fodor Péterné. Kutatási jelentés, SZIKKTI, 1983.
- [3] Price, W. J. (1977): *Atomabszorpciós spektrometria*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- [4] Price, W. J. (1979): *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, Heyden-Son Ltd.
- [5] Dean, J. A., Rains, T. C.: *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 1. (1969) — Vol. 2. (1971) — Vol. 3. (1975). Dekker, New York.
- [6] Kirkbright, G. F., Sargent, M. (1974): *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, London.
- [7] Slavin, W. (1968): *Atomic Absorption Spectroscopy*, Interscience, New York.
- [8] Lvov, B. V. (1980): *Zs. Analit. Himii*, **35**, 1575.
- [9] Ottaway, J. M., Pradhan, N. K. (1973): *Talanta*, **20**, 927.
- [10] Pearton, D. C. G., Mallett, R. C. (1972): *Report 1435*. National Institute for Metallurgy.
- [11] Beccaluva, L., Venturelli, G. (1971): *At. Abs. Newsl.* **10**, 50.
- [12] Langmyhr, F. J., Paus, P. E. (1968): *At. Abs. Newsl.* **7**, 103.
- [13] Kodama, M., Shimizu, S., Sato, M., Tominaga, T. (1977): *Analytical Letters*, **10**, 591.
- [14] Hansen, R. K., Hall, R. H. (1977): *Anal. Chim. Acta*, **92**, 307.
- [15] Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy. Vol. 1–13 (1971–1983).
- [16] Nyagah, C. G., Wandiga, S. O. (1979): *F. Z. Anal. Chem.*, **296**, 135.
- [17] Operator's Manual Model IL 751 AA/AE Spectrofotometer, Instrumentation Laboratory Inc. (1978).
- [18] Atomic Absorption Methods Manual, Volume 1. Standard Conditions for Flame Operation, Instrumentation Laboratory (1977).
- [19] Veszélyes hulladékok vizsgálata. MSZ 21978.
- [20] Fodor P.-né (1983): *Építőanyag*, **35**, 154.

Фодорне, С. М.:

Определение содержания хрома методом атомной абсорбции

Frau Fodor, Szörényi, Márta:

Bestimmung des Chrom-Gehaltes mittels Atomabsorptionsmethod.

Fodor—Szörényi, Márta:

Determination of Chromium by Atomic Adsorption.

Könyvismertetés

PÉTER Gyula: *Kerámiaipari gépek*

II. átdolgozott és bővített kiadás.

A szerző 1973-ban megjelent azonos című művéhez képest ez a kiadás, részben az SI mértérendszer alkalmazásában, részben abban tér el, hogy két új fejezetrészt is tartalmaz.

A könyv fejezetcímei:

— kerámiaipari alapanyag-kitermelő gépek;

- kerámiaipari anyag-előkészítő gépek;
 - kerámiaipari alakítógépek;
 - kerámiatárgyak felületkezelő berendezései;
 - kerámiaipari belső anyagmozgató gépek és berendezések.
- A felsőfokú szakkönyv 41 év terjedelemben, 431 vonalas ábrával segíti a téma iránt érdeklődő tervező, üzemeltető és tanulmányait e tárgyban folytató szakembereket.

Középkori grafitos kerámiák Magyarországon

DUMA GYÖRGY

Magyar Iparművészeti Főiskola

1. Fekete színű mázatlan kerámiák

1.1. A kerámiák csoportosítása szénttartalmuk alapján

Európában még napjainkban is több helyen készítenek évezredek technológiai hagyományok alapján fekete vagy grafitoszürke színű mázatlan cserépedényeket. Ezeket — az ólommasz fazekastermékekkel ellentétben egészségre ártalmatlan kerámiái termékeket — Magyarországon egykor igen elterjedten használták. A 19. században hazánk területén még 34 helységben, számos fazekas foglalkozott a mázatlan fekete színű főző- és tárolóedények, tálak, különböző használati tárgyak, közöttük szűrőkanalak, locsolókanak, moszarak, fűszertartók, pipák, nemritkán vizszűrőedények és kályhaszemek előállításával [lásd: Szepesi 1949; Szabadfalvi 1958; 1982; 1986; Béres 1965; Sorosác 1972; István 1983; Kresz 1984].

E kerámiák jellegzetes fekete színű pigmensanyaga olyan „amorf”-nak tekintett szénből áll, mely az alkalmazott sajátos égetési technológia folyamán bekövetkező szénkiválással, a cserép felületi rétegeibe történő szénbeépüléssel képződött [lásd: Duma 1961; 1962; 1963; Duma—Galgóczy 1962; 1963]. A fekete színű mázatlan cserépedények között vannak azonban olyanok is, melyek fekete pigmensanyaga az égetés folyamán elszcenedő szerves anyagokból áll, vagy már eleve amorf vagy kristályos szén — grafitot — tartalmazó agyagból készültek [lásd: Duma—Lengyel 1968; 1969; 1970]. Ezeknek a sajátos kerámiáknak előállításával Európa területén — egyetlen kivételtől eltekintve — már évezredekkel ezelőtt felhagytak. Kivételt a grafittartalmú agyagmasszából készített kerámiák képezik: a különböző célt szolgáló használati edények, kályhacsempék és nem utolsósorban a kohászatban használt öntőtégelyek. E tárgyak mind a régészet, mind a népraj területén megtalálhatók. Előállításukkal Európa meghatározott területein évszázadokon keresztül folyamatosan foglalkoztak. A bajorországi fazekasműhelyekben a századfordulóig még rendszeresen készítettek grafitos cserépedényeket. Az utolsó grafit-tégelyeket készítő kézműves kisüzem — Oswald & Co. — a bajorországi Oberzellben, 1940-ig működött [Bauer 1983:34].

A fekete színű mázatlan kerámiák szerzteágazó területén belül, az egyes termékeknek, a szűkebb grafitos kerámia csoportba tartozását döntően az alapanyagban levő — gyakran szabad szemmel is érzékelhető — ásványos összetevő a grafit (kristályos szén) jelenléte határozza meg. E megfontolás szerint a szénttartalom minősége alapján, a grafitos kerámiák a többi fekete vagy grafitoszürke színű mázatlan kerámiától, nem utolsósorban a népi fazekasság által ma is készített fekete színű cserépedényektől mindig határozottan elkülöníthetők.

A magyarországi középkori grafitos cserépedények régészeti vonatkozásaival, származásuk kérdésével, a műhelyekre utaló jelzésekkel (bélyegekkkel), több tanulmány foglalkozott [Holl 1955; 1963; 1974/75]. Tisztázatlanok maradtak az előállításukkal kapcsolatos kérdések, nem utolsósorban a grafittartalom szerpe. A leletanyagok külső jegyei alapján végzett régészeti meghatározások nem minden esetben adhat-

tak kielégítő támpontot összetartozásukra vagy elkülönülésükre. Szükséges volt mind a régészeti meghatározások alátámasztására, mind azok kiegészítésére természettudományos vizsgálatokat és technológiai kísérleteket végezni. A középkori grafitos kerámiák teljesebb megismerése céljából e tanulmányban előbb a grafitos kerámiák technológiai vonatkozásaival, ezt követően a grafit gyakorlati jelentőségével, végül ezek ismeretében a középkori grafitos cserépedények összetartozásának vagy elkülönülésének kérdésével foglalkozunk.

1.2. A grafitos kerámiák hagyományos előállítása

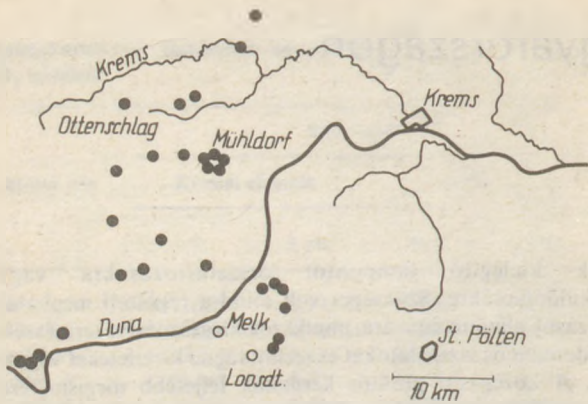
E sajátos kerámiák technológiai hagyományait a kohászatban használt olvasztótégelyek napjainkig megőrizték. Nyersanyagairól, gyártástechnológiai sajátosságairól a korábbi szakirodalomban többször beszámoltak [lásd: Kerl 1871; 1907; Ryschkewitsch 1922; Müller 1935; Buchholz 1935; Bauer 1983]. Mivel az olvasztótégelyekre vonatkozó ismeretek a grafitos cserépedényekkel kapcsolatban is érvényesek, azért azok ugyanakkor támpontot adhatnak a hasonló középkori kerámiák készítésével kapcsolatban is.

A tárgyalt kerámiák legfontosabb nyersanyaga a grafit, a Kárpát-medencén belül műrevaló előfordulásban nem ismert. E terület peremén kisebb kontakt metamorf származású grafit-előfordulás található Szászbányán (Sasca Montana) és Petrosényben (Petroseni). Meglepő módon 1952-ben Kőszeg környékén, a Szt. Vid-hegyi Borha-völgyben külső megjelenése alapján grafittal azonosítható palás kőzetet és száraz állapotban ezüstszürke színű feltehetően grafitos agyagot találtak [Szabó 1952]. A vizsgálatok megállapították, hogy a kőzetminták fekete színét finom elosztásban lévő, a kristályosodás kezdeti fokán álló még amorfnak tekinthető szén okozza. A 80,25%-ban 60 µm-nél kisebb szemcséket tartalmazó képlékeny, szénttartalmú agyag izzítási vesztesége csak 5,6—6,38%-nak bizonyult. A megmunkálható, —17% nedvességtartalmú — agyag száradási zsugorodása 0,4% volt. Az agyag 1100 °C hőmérsékleten tömörre égett, e hőmérsékleten lineáris zsugorodása 1,7—2,1%-ot ért el, olvadáspontját Sk 20—26-nál (1530—1580 °C) határozták meg. Égetés után az agyag sötétbarna színűvé vált [lásd: Halász 1954; Soha 1954].

Hozzánk földrajzilag legközelebb fekvő grafitlelőhelyek az alsó-ausztriai Waldviertel területén, a Dunától északi irányban és Melk környékén ismertek. Legjelentősebb ma is művelt előfordulások: Mühlendorf, Zettlitz, Trandorf, Rastbach bei Gföhl, Horn környékén találhatók [lásd: Holzer 1961; 1962; 1963; 1974] (1. ábra).

További gazdag grafitlelőhelyek a bajorországi Bayerischer Wald déli részén, a Duna, hautzenberg és Wegscheid határolta területen ismertek. Legjelentősebb ma is művelt grafittelepek: Pfaffenreut, Kropfmühl, Leizesberg, Oberötzdorf, Deinsdorf, Willensdorf, Haar, Schaubing, Schergendorf [lásd: Rischkewitsch 1922; Bauer 1983:24] (2. ábra).

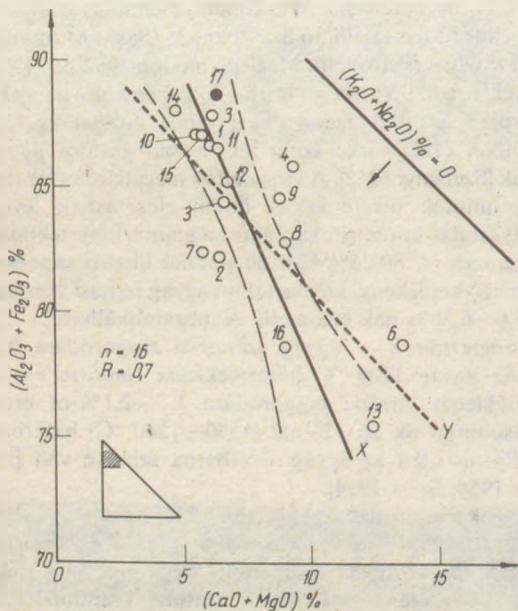
Mindkét területen a mállott és helyenként a természeti



1. ábra. Az alsó-ausztriai Waldviertel területén lévő grafitelőfordulások (Holzer 1964:168).



2. ábra. A bajorországi Bayerischer Wald területén lévő grafitelőfordulások (Bauer 1983:25).



3. ábra. Az ausztriai és magyarországi lelőhelyekről származó középkori grafitos kerámiák csoportja:

1,2	Heiligenkreuz - Ausztria	caerépedény grafitos agyagból
3	Heiligenkreuz - Ausztria	caerépedény grafitos agyaggal
4	Heiligenkreuz - Ausztria	caerépedény grafitmentes agyagból
5-10	Buda	caerépedény grafitos agyagból
13	Sopron	caerépedény grafitos agyagból
14-15	Esztergom	caerépedény grafitos agyagból
16	Buda	öntőtégely grafitos agyagból
17	Kaposvár	fazekasagvag kísérleti célra

körülmények következtében feldúsult grafit egykor a felszínhez közeli rétegekben, 1—3 méter mélységben — nemritkán kibúvásokban — fordult elő. A grafit könnyű hozzáférhetősége és a terület erős felosztottsága miatt számos kezdetleges módon művelt kis bányauzem létesült, amelyek csak a felszínhez közeli rétegeket termelték ki. A grafit kitermelése egykor az erdő- és mezőgazdasággal foglalkozó lakosságnak szerény mellékjövedelmet jelentett. A 19. században Bajorországban még száznál több törpe bányauzem működött [Bauer 1983:27], hasonló volt a helyzet Ausztriában is. Szakszerű bányászati termelés Bajorországban 1874-ben [Bauer 1983:26], Ausztriában 1813. évben [Holzer 1964:163] vette kezdetét.

A grafitot, kezdetleges bányászásánál aknaszerűen mélyesztett bányagödrökben — gyakran a németországi Westerwald agyagbányáinál követett módon, a függőleges akna alján kialakított harang alakú üregekben — termelték [Mayen 1985:50]. A kitermelés addig folyt, amíg az aknát a víz el nem árasztotta. Annak ellenére, hogy már 1770-ben a felettes hatóság (Hofkammerrat von Passau) megtiltotta Passau környékén a grafit „szakszerűtlen és pazarló” bányászását, a grafit említett módon történő kitermelése még a 20. század első felében is gyakori volt [Bauer 1983:26]. A bányaterméket — a közettörmelékkel és agyaggal kevert grafitot (Graphitton) — ládaszerű, mértékül is szolgáló rakodótérrel ellátott szekereken szállították. Egy kocsin 800—1000 kg (16—20 Zenter) grafitos agyagot raktak. A kitermelt anyagot vízzel hajtott kalapácsos malomban (Pochwerk), majd kollerjáraton aprították [Bauer 1983:28]. Volt, amikor az aprított, majd finomra őrlött bányaterméket — az agyagos grafitot — közvetlenül felhasználták, legtöbbször azonban a „szárazelőkészítéssel” nemesített, grafitban gazdagabb anyagot dolgozták csak fel. A szárazelőkészítésnél többszöri őrlés, valamint megfelelő finomságú szitákon történő fajtázással a lágy lemezekből összeállt grafit szemcséket a rideg és ezért könnyen aprítható közettörmelék-től részben el lehetett választani. A bányatermék átlagosan 15—25%, kivételesen 35—40% grafitot tartalmazott, a nemesített termék széntartalma elérte a 60—70%-ot is. A 12% alatti grafit tartalmú nyersanyagot akkoriban már nem volt érdemes kitermelni. A grafit minőségét teljes széntartalmán kívül a nagyobb, 0,4—0,5 mm nagyságú — száraz nemesítéssel elkülöníthető — pikkelyes szemcsékből álló rész (Flinz), a tiszta grafitnak tekintett termék, mennyisége határozta meg [Ryschkewitsch 1922:1013]. A finoman kristályos (kleinflinzig) vagy az „amorf”-nak tekintett mikro- és kryptokristályos grafitot tartalmazó bányatermék az egykor követett szárazelőkészítéssel nem volt dúsítható [Kerl 1907:1013]. A szitálással nemesített grafitot rendszerint két csoportra, majd azokat finomság és fényük alapján további három csoportra osztották [Bauer 1983:28].

A grafitos agyagmasszák készítéséhez lisztfinomságú agyagport használtak. Ugyancsak finomszemcsés állapotban alkalmazták a grafit tartalmú adalékanyagot is. Némely esetben soványító anyagként homokot vagy égetett agyagörleményt (Tiegelsand) is adagoltak a grafitos agyagmasszához. A massa összetevőit minden esetben szárazon keverték össze. A grafit és agyag keverési aránya a termék jellege és az egyes műhelyekben kialakított gyakorlat szerint változott. Általában 1 sr. grafitra 1—3 sr. agyag jutott [Kerl 1907:955]. A grafit mennyiségét kivételesen ugyanazon tégyelen belül is változtatták, az alsó részeken — ahol a tűz erősebben érte — több grafitot használtak. A grafitmasszák összetétele az egyes műhelyek féltve őrzött titka volt [Bauer 1983:32].

A fazekasok a grafit tartalmú masszát a műhely padlóján

készítették el. Középre helyezték a porított agyagot, majd körben köréje szórták a grafitörleményt, majd azokat szárazon összekeverték. A keveréket vízzel fokozatosan addig nedvesítették, amíg a massa a megmunkálhatóságához szükséges képlékenységet elérte. A masszát, a fazekasoknál szokott módon — rajta többször körbenjárva — lábbal megtaposták. Az ilyen módon homogenizált grafitos masszából a fazekas — miként napjainkban a cserépkályha-készítők — nagyobb kockaformát alakított ki, azt nedves ruhával letakarta, és néhány napig pihentette. A formálás, elsősorban a forgáztaték kialakítása minden esetben koronon, szabad kézzel történt. A termékeket szabad levegőn, kivételesen zárt térben „szárítókamrákban” szárították ki. Az égetést rendszerint fekvő nyítlángú, rostélyval ellátott — kivételesen tokos — kemencében végezték. A nyílt lángú kemencékben „a grafittegelyek tokokban égtek, hogy a grafit — mint a szokásos eljárásnál — részben ki ne égjen” [Kerl 1871:362]. A grafit kiegészének meggátlására a tegelyek közötti szabad teret kokszzorral vagy homokkal töltötték ki [Kerl 1907:960]. Ha grafitmasszából készített edényeket vagy tegelyeket méretük miatt nem lehetett tokokban égetni, akkor az égetés kezdetben — gyenge vörösizzásig — az általánosan szokott módon történt, később igyekeztek a legkisebb levegő felesleggel, ha lehetséges volt, neutrális atmoszférában folytatni az égetést, hogy minél kisebb grafitvesztésük legyen. Az égetés utolsó szakaszában redukáló égetést alkalmaztak, hogy az edények vagy tegelyek felülete a beépülő széntől fekete színű legyen. A világos foltokat grafitos agyagpéppel kenték be, és száradás után puha ronggyal kifényesítették, hogy egységes ezüstösen csillogó felületű tárgyakat nyerjenek.

2. A kerámiák grafittartalmának gyakorlati jelentősége

2.1. Grafitos agyagmasszák kísérleti célra

A grafittartalom gyakorlati szerepének megismerésére laboratóriumi vizsgálatokat és technológiai kísérleteket folytattunk [Duma—Ravas 1976:276]. A kísérleti célra készült grafitos agyagmasszákat iszapolt fazekasagyagból (1. táblázat 17.) (3. ábra 17.) és kereskedelmi forgalomban lévő

1. táblázat

Középkori grafitos kerámiák kémiai összetevői

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	izz. v.
1.	51,70	17,65	10,77	1,15	0,97	1,00	1,99	0,31	14,02
2.	48,50	22,38	5,94	0,85	1,37	0,84	2,65	1,31	15,69
3.	70,30	19,56	3,60	0,60	1,03	0,61	1,29	0,28	2,14
4.	68,90	20,90	4,52	0,50	1,71	1,07	1,12	0,29	1,36
5.	58,00	21,78	6,35	0,20	1,23	0,97	2,61	0,42	8,14
6.	53,20	19,72	10,01	0,45	2,45	2,65	1,43	1,45	8,21
7.	61,40	16,61	4,34	0,20	0,75	0,88	1,34	1,13	12,96
8.	51,30	13,55	4,95	0,15	1,46	0,54	0,95	0,90	25,49
9.	59,30	22,16	6,07	0,15	2,03	0,92	1,68	0,50	6,89
10.	68,50	18,97	3,83	0,20	1,09	0,55	1,60	0,26	4,49
11.	59,40	21,12	5,04	0,18	1,32	0,59	1,66	0,45	9,91
12.	65,00	18,32	4,18	0,20	0,70	1,10	1,29	0,85	8,15
13.	51,50	20,41	6,97	0,39	1,98	2,50	3,90	0,44	12,08
14.	54,30	22,61	4,65	0,30	0,91	0,55	1,86	0,42	14,03
15.	54,10	22,34	9,10	0,25	1,14	0,86	2,26	0,48	9,15
16.	45,40	17,15	6,30	0,20	1,80	0,89	2,50	1,16	24,27
17.	55,60	24,50	4,67	0,83	0,85	1,30	1,58	0,74	9,20

kohászati célra használt „pikkelyes” grafitból állítottuk össze. Az agyagnak 1000 °C égetési hőmérsékleten vízfelvétele még 10,75%, látszólagos porozitása 16,12% volt, olvadása Sk 1a (1100 °C)-nál, tömörre égésével egy időben következett be. A grafit 1000 °C hőmérsékleten súlyállandóságot mutatott, széntartalma 84% volt, a DTA-vizsgálatoknál egyetlen exoterm reakciójának csúcshőmérsékletét 780 °C-nál észleltük.

A grafitmasszák előállításánál a fazekasok által egykor követett — előzőekben leírt — eljárást alkalmaztuk. A porított, 0,5 mm-nél kisebb szemcsékből álló agyagot finomszemcsés grafittal szárazon összekevertük, majd a keveréket képlékeny megmunkálhatóságáig fokozatosan vízzel nedvesítettük, kézi gyúrással homogenizáltuk és 48 óráig pihentettük. A 15—18% nedvességtartalmú masszából kézi formázással, fémformák segítségével próbatesteket állítottunk elő, s azokat indifferens gázatmoszférában 900 °C hőmérsékleten kiégettük. Figyelembe véve a grafit széntartalmát és az agyag izzítási veszteségét, az 5; 10; 20 és 40% grafitadalékkal készült próbatesteknek — laboratóriumi körülmények között biztosított ideális égetési viszonyok mellett — kiégetésük után: 4,8; 9,7; 19,5 és 39,2% grafittartalmuk volt.

2.2. Az égetés hatása az agyagmasszák grafittartalmára

Az égetési körülmények hatásának tanulmányozására a grafittartalmú próbatesteket, vezérelt elektromos kemencében különböző hőmérsékleten és gázatmoszférában égettük, majd meghatároztuk szénvesztésüket. Az égetési kísérleteknél a hőmérséklet-emelkedés minden esetben 20 °C/perc volt. Azt tapasztaltuk, hogy a grafittartalom kiegészének folyamata cserépbe ágyazva lelassul, a cserép védőhatása azonban csak 700 °C felett jelentős. A cserépbe ágyazott grafitból 600 °C hőmérsékleten a kísérleti körülmények között csak 1,96% égett ki, 37%-kal kevesebb, mint beágyazás nélkül. A hőmérséklet emelkedésével a cserép grafittartalma is fokozatosan csökkent, 1000 °C felett a cserép védőhatása már nem érvényesült. Ha az égetést 600 °C-ig oxidáló atmoszférában végeztük, magasabb hőmérsékleten azonban gyakorlatilag semleges széndioxid-atmoszférában folytattuk, akkor a súlyvesztés 1000 °C hőmérsékleten csak 9,71% volt. Mint ismert, a grafittartalmú olvasztótégelyeket viszonylag alacsony hőmérsékleten Sk 018-010 (700—900 °C)-nál szén- vagy kokszzarába, esetleg homokba ágyazva égették egykor ki. Ha a grafittartalmú próbatesteket ennek megfelelően az égetés kezdetétől folyamatosan széndioxid-atmoszférában égettük — ami megfelel az említett beágyazásnak —, akkor a grafitos agyagmasszák szénvesztése 900 °C hőmérsékleten sem volt több, mint 1,2%.

A középkori fazekasok ezt a kedvező technológiát nagyméretű edényeiknél aligha alkalmazhatták. Ahhoz, hogy a cserépedényeknek kiégetésük után megkívánt grafittartalmuk legyen, szükséges volt a nyersgyártásnál a feldolgozott agyagmassza grafittartalmát, tapasztalati úton, az égetési veszteség figyelembevételével növelni. Ismert, hogy a grafitos öntőtégelyek használatuk során folyamatosan veszítenek eredeti széntartalmukból. Technológiai kísérleteink igazolták, hogy idővel a grafittartalmú főzőedények széntartalma is csökken. Mivel a cserépedények jelenlegi grafittartalmából eredeti grafittartalmukra csak kivételesen lehet következtetni, azért annak alapján e kerámiák aligha csoportosíthatók.

2.3. A grafit tartalmú kerámiák vízfelvétele

A grafit tartalmú cserépedények jelentős részét annak idején folyadékok tárolására és főzőedényeknek használták. Az általunk készített kísérleti grafitos agyagmasszákhöz feldolgozott fazekasagyag 900 °C hőmérsékleten égetve még erősen nedvszívó, vízáteresztő, ezért az abból készített mázatlan cserépedények mind folyadékok tárolására, mind főzőedények céljára alkalmatlanok. Vízfelvétele 13,11%, látszólagos porozitása 23,07% volt. Ugyanennek a cserépnek a vízáteresztő-képessége már 19,5% grafit tartalom mellett megszűnt, külső felülete és törésfelülete erősen hidrofób tulajdonságot mutatott. A 19,5% grafitot tartalmazó cserép 15 mm vastagságú rétege 50 mm magasságú vízoszlop nyomása alatt 48 óra elteltével sem vált vízáteresztővé. Ez a körülmény jól mutatja, hogy a grafit tartalmú cserépedények alkalmasak lehetnek folyadékok tartós tárolására. A vizsgálatok ugyanakkor azt mutatták, hogy a cserép porozitása a grafit tartalom miatt nem csökkent. A grafit tartalmú próbatestek felülete széntetrakloriddal (CCl₄) nedvesíthető, és anyaguk azzal átítható volt. A grafit tartalom csökkenésével a cserép hidrofób tulajdonsága fokozatosan megszűnik és vízáteresztővé válik. A 4,8% grafitot tartalmazó cserépedények folyadékok tárolására már nem voltak alkalmasak.

Megkísértük laboratóriumi körülmények között a földben fekvő grafit tartalmú cserépanyagok — leletanyagok — korróziós hatásokra bekövetkező változásait megismerni. E célból ismert grafit tartalmú próbatesteket autoklávban kezeltünk. A magas hőmérsékletű (225 °C) és nyomású gőztérben 96 óra elteltével a grafitot nem tartalmazó cserépanyagok a rehidratáció jeleit mutatták. A jelentős mennyiségű grafitot tartalmazó próbatesteknél a vizsgálatok rehidratációra utaló elváltozásokat nem mutattak. Az autoklávos kezelés után a kerámiák grafit tartalmának mennyisége változatlan maradt.

2.4. A grafit tartalmú kerámiák hőfelvétele

A grafit kedvező hővezetőképessége miatt a cserépanyagok hőfelvétele a grafit tartalmuk növelésével fokozódik.

A grafit tartalom kedvező hatása kísérletekkel volt igazolható. A kerámiái anyagok hőfelvételét azonos körülmények között előállított, egyforma látszólagos porozitású, 15 mm falvastagságú grafitmentes és grafitot tartalmazó cserépanyagoknál határoztuk meg. A kísérletek során kitűnt, hogy azonos körülmények között környezetük 105 °C hőmérsékletét a grafitmentes cserépanyagok 17 perc elteltével, a 19,5% grafitot tartalmazók már 2,5 perc alatt felvették.

2.5. A grafit tartalmú cserépanyagok hőtágulása

A grafitmentes és a különböző grafit tartalmú kísérleti kerámiái anyagok térfogatváltozását 20—600 °C hőmérséklet határok között dilatométeres vizsgálatokkal határoztuk meg. A cserépanyagok hőtágulását az alábbi összefüggés szerint számított tágulási koefficienssel ($\alpha_{t_x}^{20}$) jellemeztük:

$$\alpha_{t_x}^{20} = \frac{\Delta l}{l_0 (t_x - t_{20})}$$

ahol l_0 = a próbatest hossza 20 °C-nál

Δl = a tágulás ($t_x - t_{20}$) hőmérséklet-különbség között.

A 900 °C hőmérsékleten égetett fazekasagyag tágulási koefficiensét a 39,2% grafit tartalom: 200 °C-nál 8,049-ről — 2,355-re; 400 °C-nál 9,663-ről — 3,294-re; 500 °C-nál 9,700-ről — 4,175-re; 600 °C-nál 8,917-ről — 4,568-ra csökkentette. A mérések egyértelműen igazolták, hogy a grafit tartalom a cserépanyagok hőtágulását csökkenti, s így ellenállóképességüket a hőingadozásokkal szemben kedvezően befolyásolja.

3. Középkori grafit tartalmú kerámiák vizsgálata

3.1. Kerámiái leletanyagok és grafitpala-minták

A vizsgált középkori mázatlan cserépanyagokat 1—16 sorszámmal jelöltük. A grafit tartalmú cserépanyagok közül kettő ausztriai (3. ábra 1; 2) (1. táblázat 1; 2), tizenkettő magyarországi (3. ábra 5—16) (1. táblázat 5—16) lelőhelyekről származott. Összehasonlítás céljára az előzőkkel azonos ausztriai lelőhelyről származó két cserép szolgált (3. ábra 3; 4) (1. táblázat 3; 4). Mindkettő grafitmentes agyagból készült, az egyik felülete grafitot tartalmazó angobbal volt borítva (3. ábra 3) (1. táblázat 3). A kerámiák ásványkőzetani vizsgálatához az összehasonlító anyagot az ausztriai Waldviertel területén fekvő hat grafitelőfordulásból származó kőzetminta képezte (Duma—Ravas 1976:228, 237). Az ausztriai középkori cserépedények töredékeit és a grafitpala-mintákat az Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Wien bocsátotta rendelkezésünkre.

3.2. A grafitos kerámiák széntartalma

A kerámiák teljes széntartalma az agyagokhoz kevert grafitból és az égetés folyamán felvett, szénkiválás és szénbeépüléssel képződött „amorf” szénből tevődik össze. A grafit tartalom mennyiségi meghatározását megnehezíti az a körülmény, hogy a két szénféleséget egymástól elválasztani aligha lehet. Mivel egyrészt a szénkiválás útján keletkező szénnek a grafit tartalomhoz viszonyított mennyisége minden esetben igen kicsiny, másrészt ez a szén csak a kerámiák külső felületi rétegeiben fordul elő, ezért a cserépanyagok teljes széntartalma gyakorlatilag a grafit tartalommal azonosítható.

Az ausztriai grafitpalák DTA-vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a grafit jellegzetes exoterm reakciójának csúcshőmérsékletében kisebb — annak nagyságában jelentős — eltérések vannak. Ezek a különbségek az ugyanazon előfordulás belüli is észlelhetők voltak, ami jól mutatja, hogy a grafittelepek anyaga közel sem egységes. Bizonyos, hogy grafitanyagok a bányászás, aprítás, valamint a nemesítésük során, végül a grafitos masszák készítésénél és megmunkálásánál messzemenően átlagolódnak, s így a kerámiák grafit tartalmát joggal lehet átlagmintának tekinteni. Ezért a grafit exoterm reakciójának csúcshőmérsékletében, a grafitos cserépedények DTA-vizsgálatánál is tapasztalt eltérések alapján valószínű, hogy azok nem egyazon lelőhely anyagát tartalmazzák.

A középkori grafitos kerámiák teljes széntartalma 3,8—25,2% között változó. Mivel kísérleteink alapján ismert, hogy 10% alatti grafit tartalom hatása már aligha érvényesül, azért az ennél kisebb grafit tartalmú kerámiáknál feltehető, hogy széntartalmuk használatuk során — oxidációs hatásokra — csökkent. Az olvasztótégely 24,27% grafit tartalmából viszont arra lehet következtetni, hogy azt keveset használták. E vizsgálatok is igazolják azt a kísérleteink alapján tett korábbi megállapításunkat [lásd: 2.2.], hogy a grafitos cserépedények széntartalma összehasonlításukra nem lehet alkalmas.

3.3. A középkori cserépanyagok kémiai vizsgálata

Megkíséreltük az egyes cserépanyagok közötti eltéréseket vagy hasonlóságokat — a grafittartalmuktól függetlenül — a kémiai összetevőik alapján megismerni. E célból minden cserépedény anyagából teljes mennyiségi kémiai elemzés készült (1. táblázat) [Duma—Ravasz 1976:236]. A grafitos kerámiák jellemzésére a meghatározott: $(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \cdot (CaO + MgO) \cdot (K_2O + Na_2O)$ kémiai összetevők viszonylagos értékeit választottuk. Az összetevők százalékos megoszlását ebben az esetben — a három összetevőből álló rendszerek általánosan használt formájától — az egyenlőoldalú háromszögtől eltérően az abból képzett egyenlő befogójú derékszögű háromszögben ábráztuk. Mivel ebben az esetben a kialakított háromszög derékszögű koordináta-rendszernek is felfogható, azért az azon belül lévő pontok kapcsolata a pontok közé illeszthető egyenesekkel — a pontok regressziós kapcsolatával — is jellemezhető (3. ábra). Az ábrán feltüntetett konfidenciasávot $P = 5\%$ szinten választottuk meg. Ebben az ábrázolásban a magyarországi lelőhelyekről származó grafitos kerámiák többsége és a hasonló, biztosan ausztriai eredetű cserépedények közös csoportot képeznek, ami a feldolgozott agyagok hasonlóságára utal. Meglepő módon a grafitos edények csoportján belül helyezkednek el a grafitmentes (3. ábra 4.) és csak a felületi rétegében grafitot tartalmazó (3. ábra 3.) edények is. Ez a körülmény jól mutatja anyaguknak és a grafittartalmú edények anyagának hasonlóságát. Megfigyelhető, hogy a külső jegyeik alapján régészetiileg azonos csoportba tartozó grafitos kerámiák közül a magyarországi lelőhelyekről származó két cserépedény (3. ábra 6, 13.) és az olvasztótégely (3. ábra 16.) alapanyaguk szerint a grafitos edények többségével csak laza kapcsolatban van. Feltehető, hogy az utóbbiakhoz feldolgozott agyag a többiektől eltérő előfordulásból származott.

3.4. A grafitos kerámiák ásvány-kőzettani vizsgálata

Mivel a Kárpát-medencén belül egyetlen grafitelőfordulás sem ismert, ezért valószínűnek látszott az edények grafittartalmának származását a földrajzilag hozzánk legközelebb fekvő Cseh-Masszívumnak Dunához közeli területén lévő alsó-ausztriai Waldviertel grafitelőfordulásaival kapcsolatban keresni (1. ábra). A rendelkezésünkre bocsátott alsó-ausztriai grafitpalák, valamint a grafitos kerámiák vékonycsiszolatain végzett ásvány-kőzettani vizsgálatok alapján határozottan megállapítható volt, hogy a cserépedények grafitartalma — és részben nem grafitos alapanyaga — a Cseh-Masszívumból származó prekambriumi kristályos kőzetekből, földrajzilag az alsó-ausztriai Waldviertel területéről származott [Duma—Ravasz 1976:228]. Az egyes minták ásványos összetételében jelentkező kisebb különbségek a nyersanyagok helyi változékonyságával, az adalékanyag mennyiségének és minőségének eltéréseivel és részben az egyes műhelyek nem azonos technológiai körülményeivel magyarázhatók.

3.5. A középkori grafitos kerámiák tűzállósága

A középkori cserépanyagokból készített próbatestek alakváltozását hőmérséklet és idő függvényében hevítőmikroszkóppal követtük. Egységesen jellemző volt, hogy a próbatestek alakváltozása csak $1250^\circ C$ feletti hőmérsékleten vette kezdetét, zsugorodásuk, tömörreégésük és olvadásuk hosszú

elnyújtott folyamat eredménye. Tűzállósági vizsgálatok alapján olvadásuk csak $Sk\ 26-29$ ($1580-1650^\circ C$) közötti hőmérsékleten következik be [Duma—Ravasz 1976:237]. Bizonyos, hogy e kerámiákhoz a hazai fazekasagyagoktól eltérő kerámiái tulajdonságú — minden bizonnyal eltérő agyagásványokat tartalmazó —, ipari szempontból igen jó minőségű agyagokat dolgoztak fel.

3.6. Kerámiák grafit-bevonattal

A vizsgált grafitos cserépedények között az egyik (3. ábra 3.) töréssel jól látható, hogy annak grafitartalma csak vékony felületi rétegére korlátozódik, felülete grafittartalmú anobréttel van borítva. Az előzőekben ismertetett kísérleteink alapján önként merül fel a kérdés, milyen célt szolgálhatott a grafittartalmú bevonatok alkalmazása. A természettudományos vizsgálatok és technológiai kísérletek alapján kétségtelen, hogy a vékony grafitos agyagrétegekkel a grafittartalmú cserépedények értékes tulajdonságait aligha lehetett pótolni. Joggal feltehető, hogy bevonatokat megtevesztő szándékkal alkalmazták, azokkal a grafittartalmú edények külső jegyeit utánozták.

3.7. A magyarországi középkori grafitos kerámiák származása

A grafitos kerámiák meghatározott kémiai összetevőinek viszonylagos megoszlása alapján feltehető, hogy a magyarországi grafitos kerámiák többsége az ausztriaiakkal azonos előfordulásból származó agyagból készült. A cserépanyagok hőmérséklet és idő függvényében mutatott olvadási viszonyai és jelentős tűzállóságuk, a hazai fazekasagyagokra nem jellemzők. A cserépanyagok vékonycsiszolatain végzett ásvány-kőzettani vizsgálatokkal meghatározott összetevők, az ausztriai grafitpalákra jellemző ásványok jelenléte, messzeemenően valószínűsíti a grafittartalom ausztriai eredetét. A természettudományos vizsgálatok megerősítették azt a régészeti feltevést, mely szerint a bélyeges jelzései alapján, vagy — töredékek esetében annak hiányában — helyhez nem köthető magyarországi lelőhelyekről származó grafitos kerámiák Ausztria területéről származnak [Holl 1976].

IRODALOM

- Bauer, I.: 1983. Handbuch und Führer zum Keramikmuseum Schloß Oberzell. München.
- Béres, A.: 1965. A nádudvari feketekerámia. Hajdú-Bihar megyei Múzeumok kiadványai. Debrecen.
- Bucholz, E.: 1935. Deutsche Tiegelgraphit. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 12:16—19.
- Duma, Gy.: 1961. Újabb vizsgálatok a kerámiái anyagokban történő szénkiválással kapcsolatban. Építőanyag 13:422—453.
1962. A szénbeépüléssel készült mázatlan fekete kerámiák színének alakulása. Építőanyag 14:463—470.
1963. Der Brand von unglasierten schwarzen Tonwaren in Töpferöfen. Acta Ethnographica Hung. 12.: 367—405.
- Duma, Gy., Galgóczy, B.: 1962. A kerámiái anyagokban történő szénbeépülés és szénkiválás elméleti alapjai. I. Bányászati Kutatóintézet Közleményei. 7:205—215.
1963. A kerámiái anyagokban történő szénkiválás és szénbeépülés vizsgálata. II. Bányászati Kutatóintézet Közleményei. 8:347—350.
- Duma, Gy., Lengyel, I.: 1968. Nachweis der Hämkomponente des Blutfarbstoffes in keramischen Scheren antiker Gefäße. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 45:474—477.

1969. Fluoreszenzanalytische Untersuchung aus bluthaltigem Ton hergestellter Urzeitlicher Gefäße. *Archaeologia Austriaca*. 45:1—16.
1970. Mezőcsát Pots Containing Red Blood Pigment (Haemoglobin). *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 22:69—73.
- Duma, Gy., Ravasz, Cs.*: 1976. Graphithaltige Gefäße aus Österreichs Mittelalter. *Archaeologia Austriaca*. 59/60:225—242.
- Halász, A., Demeter, L.*: 1954. Kutatási Jelentés, Kőszegi grafitpala dúsítási kísérlete. Bányászati Kutató Intézet. 1954. III. negyedév.
- Holl, I.*: 1955. Ausländische Keramikfunde des 13—14. Jahrhunderts in Ungarn. *Budapest Régiségei*. 12:163—197.
1963. Mittelalterliche Keramik aus dem Burgpalast von Buda. *Budapest Régiségei*. 20:335—394.
- 1974/75. Angaben zur mittelalterlichen Schwarzhafenkeramik mit Werkstattmarken. *Mitteilungen des Archäologischen Instituts der Ungarischen Akademie der Wissenschaften*. 5:129—150.
- Holzer, H.*: 1961. Geologische Beobachtungen an niederösterreichischen Graphitlagerstätten. *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*. 90.
1962. Weitere Mitteilungen über niederösterreichische Graphitlagerstätten. *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*. 361.
1963. Über einige weitere niederösterreichische Graphitlagerstätten. *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*. 79.
1964. Niederösterreichische Graphitlagerstätten. *Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft in Wien*. 57:163—168.
- István, E.*: 1983. Feketekerámia-kiállítás a Néprajzi Múzeumban. Budapest.
- Kerl, B.*: 1871. Abriss der Tonwarenindustrie. Braunschweig.
1907. *Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie*. Braunschweig.
- Kresz, M.*: 1984. Schwarze Wasserkrüge im Karpatenbecken. *keramik Magazin*. 96—98.
- Mayen, D. K.*: 1985. Tongräber im Westerwald. Montbaur.
- Müller, J.*: 1935. Über die Herstellung von Graphitschmelztiegeln. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. 16:410—420.
- Ryschkewitsch, E.*: 1922. Bayerischer Graphit. *Chemiker Zeitung*. 46:1013—1120.
- Soha, I.*: 1954. BEM. Vegyesásványbányászati Önálló Vállalat, jelentés a kőszegi Grafitagyagról.
- Szabadfalvi, J.*: 1958. Die Schwarze Keramik in Ungarn und ihre osteuropäische Beziehungen. *Acta Ethnographica*. 9:165—327.
1982. Fazekas István és a nádudvari fazekasság. Budapest.
1986. A magyar feketekerámia. Budapest.
- Sarosács, Gy.*: 1972. A mohácsi kerámia és története. *Dunántúli Dolgozatok*. 6.
- Szebenyi, L.*: 1952. Jelentés 1952 júliusában Velem környékén végzett földtani felvételtől. *Magyar Állami Földtani Intézet Adattára*. Talk 4. S. 6.
- Szepesi, L.*: 1949. A mohácsi fazekas és Korszós mesterség. *Néprajzi Közlemények*. 4:43—73.

Duma György:

Középkori grafitos kerámiák Magyarországon

A mázatlan fekete színű kerámiák egyik jellegzetes csoportjánál az alapanyag grafitot tartalmaz. A grafitos kerámiák előállításával

évszázadokon keresztül foglalkoztak, azzal csak a XIX. század végéig hagytak fel. E kerámiák ezért a régészet és a néprajz területén egyaránt megtalálhatók.

A tanulmány előbb e kerámiai termékek egykor követett gyártási technológiáját, majd azokat a technológiai és természettudományos vizsgálatokat ismerteti, melyek alapján mind a grafit tartalom gyakorlati szerepe bizonyítható, mind a középkori grafitos kerámiák csoportosítása lehetővé vált. Ezek eredményeként igazolható volt, hogy a jelzései alapján — vagy annak hiányában — régészetileg helyhez nem köthető magyarországi középkori grafitos kerámiák ausztriai eredetűek.

Дюма, Дь.

Средневековые графитовые керамики в Венгрии

Основной материал одной из характерных групп неглазурованной черной керамики содержит графит. Изготовлением графитовых керамики занимались в течение столетий, и только в 19 столетии производство было прекращено. В связи с этим графитовые керамики встречаются как в области археологии и народоведения. В статье описываются технологии производства этих керамики, которые применялись ранее, а также технологические и природоведческие испытания этих технологий, на основании которых можно подтвердить практическую роль графитовых керамики, а также выделить их в отдельную группу. На основании этих испытаний было подтверждено, что венгерские средневековые графитовые керамики, имеют австрийское происхождение.

Duma, György:

Mittelalterliche graphitische Keramiken in Ungarn

Bei einer charakteristischen Gruppe des glasurfreen schwarzen Keramiken enthält der Grundstoff eine Menge an Graphyt. Mit der Herstellung graphythaltiger Keramiken wurde jahrhundertlang beschäftigt, diese wurde nur um die Ende des 19-ten Jahrhundert aufgehört. Diese Keramiken können deshalb auf dem Gebiet der Archeologie und Ethnologie befunden werden. Im Artikel werden die ehemalige Technologie, sowie jene technologischen und wissenschaftlichen Untersuchungen dargestellt, auf Grund derer die praktische Rolle des Graphytgehaltes nachgewiesen werden kann, und diese ermöglichen die Gruppierung der Keramiken.

Duma, György:

Graphite-Containing Medieval ceramics in Hungary

Unglazed black pottery products exist in great variety; one group of these contains graphite. This type of ceramic body was abundant during centuries, but the technique has been discontinued at the end of the 19th century. The one-time manufacturing technology was reconstructed, the practical significance of graphite addition discussed and a trial is made to classify graphite-containing potteryware by scientific investigations. The majority of such ceramics was made in Austria (except otherwise marked).

Az őrlésienergia-szükséglet becslési módjai az ásványelőkészítésben*

APLING, ALAN C.

University of Leeds,

Department of Mining and Mineral Engineering

1. Összefoglaló

Az optimális tervezés és kezelési eljárás meghatározásához szükséges őrlési energiaigény-számítás pontos és megbízható módszere iránt egyre növekvő igénytel találkozunk az ásványelőkészítésben, mivel az iparág gyengébb minőségű nyersanyag- és egyre növekvő energiaköltség-problémákkal küszködik.

Elemzésre kerülnek a rendelkezésre álló golyósmalmi energia szükséglet-meghatározó eljárások, amelyek egyúttal a tervezéshez is adatot szolgáltatnak, továbbá a fentiek korlátai, tekintettel az ásványelőkészítés jelenlegi igényeire.

Áttekintést kapunk az őrlés-kinetikai modellek lépteknataszámítási lehetőségeiről (scale-up), amelyek felhasználhatók az üzemi méretű malmok teljesítményének becslésére, feltételezve, hogy olyan összefüggések állnak rendelkezésre, amelyek kellő pontossággal meghatározhatók. Különösen a jövőre való tekintettel, az új malmok energiaigényének becslésében és a tervezésben alkalmazhatóságuk kerül elemzésre.

A fajlagos energiafogyasztásra épülő kinetika alkalmazása az energiabecslésben, az így kapott egyszerűsítések és a felhasználási lehetőségek elemzése.

Hangsúlyozni kell, hogy nagy az igény olyan módszerekre, amelyek képesek előre jelezni mind az ásvány-, mind a méret-eloszlás alakulását, felhasználva azt a gazdaságilag optimális őrlési fok meghatározására.

2. Bevezetés

Az 1950-es évek óta az ásványelőkészítési műveletek malmi méreteit az adott őrlendő anyagnak megfelelő termékfínomságra történő őrléséhez szükséges fajlagos energiaigénye alapján választották ki. Ezt az energiát a meglévő rendszerek, félézümi vizsgálatok alapján, vagy ha ilyen információ elérhetetlen volt, szabványos mérési vizsgálatokra hivatkozva számították. Komolyan ragaszkodtak Bond (1952) energia—méret összefüggéseinek használatához, és az ipart általában jól kiszolgálták ezek a módszerek. E megközelítés alkalmazása azonban nem problémamentes, és esetenkénti tervezési hibák lehetségesek (Blaskett, 1969).

A malom-tervezéshez alternatív technikák egy sorozatát foglalja össze Austin (1984) az alábbiak szerint:

- (i) globális termelési sebesség módszerek
- (ii) együttes fajlagosenergia módszerek
- (iii) együttes Bond—Charles módszerek
- (iv) méret—tömeg mérleg módszer

Ehhez hozzáadható ötödikként:

* III. Vegyipari Gépészeti Konferencián (Budapest, 1987. V. 12—15) elhangzott előadás.

- (v) fajlagos energián alapuló kinetikai megközelítés, amely a (ii) és a (iv) módszerek kombinációjaként írható le.

Az első két technika a termék specifikált termelési sebesség arányosításán alapszik, felhasználva a kiválasztott méretű feladott anyag kismalmi őrléseit. A harmadik technika az, amelyik valószínűleg a legnagyobb figyelmet kapta. Ez kétségkívül összefüggésbe hozható Bond (1960) szabványos vizsgálati módszerével, amely közvetlen kapcsolatot enged meg a kisméretű berendezésben kapott adatok és a teljes méretű üzemeltetés között állandó (standard) üzemeltetési körülmények mellett.

A legutoljára említett módszerre mint méret—tömeg—mérleg megközelítés lehet hivatkozni. Az e technikákon alapuló módszereket a kinetikai megközelítésnek malmok üzemeltetésére és szabályozására történő alkalmazásából fejlesztették ki, mint azok optimalizálási és szabályozási eszközei, amely az elmúlt mintegy 20 év alatt azok működési mechanizmusának mind nagyobb megértéséhez vezetett. Ezek felhasználása a malomtervezéshez a különböző közelítések közül származik, amelyeket akkor fejlesztettek ki, amikor a laboratóriumi vagy a félézümi adatok alapján „arányosították” a nagyüzemi megfelelő méreteket.

3. Termelési sebesség-módszerek

E technikán alapuló malomméretezési eljárás olyan adagörlési vizsgálatokból származó információkra épül, amelyekben a malmok annyira azonos körülmények között üzemelnek, amennyire csak lehetséges — a kinetikai hasonlóság fogalmi szerint —, viszonyítva a teljes léptékű (üzemi méretű) malomhoz. Ez azt jelenti, hogy a két malom azonos relatív (kritikushoz viszonyítva) sebességnél, azonos golyó töltésfok, anyag töltési fok és golyó-szemcseméret viszony mellett üzemel. A feltételezés az, hogy a termelési sebességek egy nagy malomnál arányosak lesznek mind a térfogattal és a termelési sebesség arányossági tényezőjével (i)-nél, mind a fajlagos energiával a két malomban a (ii)-nél.

Esetenként ezek a módszerek sikeresen alkalmazhatók bizonyos célra kiválasztandó malomméret becslésére, de ugyanakkor éppen olyan könnyen nagy tervezési tévedésekhez is vezethetnek. Ezek egyedül csak a kis és a nagy malmok őrlési feltételei, valamint a végtermékek méret-jellemzői hasonlóságának elérésén nyugszanak. Egyetlenegy módszer sem veszi figyelembe a nagy malomban bekövetkező anyagmozgás hatását. Az egy implicit feltételezés az ilyen adagörléses vizsgálatok alkalmazásánál, hogy az anyagmozgás a nagy malomban dugattyú-áramlásos formában írható le, amely viszont nem szükségszerűen felel meg a valóságnak. Továbbá a külső osztályozó teljesítményének a végtermék természetére vagy az energiafogyasztásra gyakorolt hatása nem határozható meg. A feltételezés az, hogy a körbejáró anyag hasonló módon fog aprózódni, mint a frissen feladott anyag, azonban

ez egy nagyon durva közelítés (Austin, 1984), és a pontos hasonlóság elérése a kis és a nagy malom végtermékek szemcseméret-eloszlásaiban nem egyszerű probléma. Általában egy-méretű (szűk frakciójú) feladást alkalmaznak, és ez semmi esetre sem egy teljes megfeleltetési módszer.

4. A BOND-technika

A Bond-technika használata az őrlendő anyag munkaindex (Work Index) néven ismert paraméterek számításán alapszik. Ez a paraméter magában foglalja azokat a tényezőket, amelyek leírják az őrlési folyamatot, beleértve az őrlési fokot, a tartózkodási idő eloszlást és a külső osztályozó hatékonyságát, amely egy 8 láb (2,4 m) átmérőjű, nedves üzemeltetésű, tipikus golyósmalomra vonatkozik. Szorzótényezők alkalmazhatók a normál körülményektől eltérő feltételek figyelembevételére, így például a szárazörlés, az ultra-finom őrlésre vagy a méreten felüli feladásra, továbbá a malom átmérő hatásaira, amely megváltoztatja a fajlagos energiaigényt a standard körülményekhez képest.

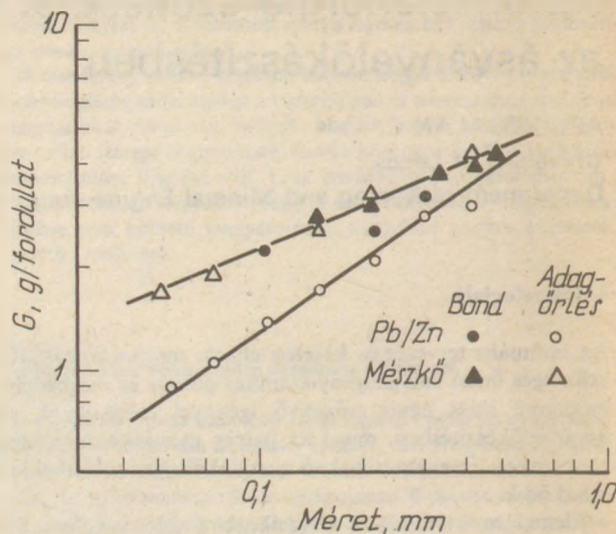
A munkaindex-értékeket az őrlhetőségből határozzák meg. Ez a tiszta termelési hányad, G , amelyet egy standard zárt körfolyamatú vizsgálatban kapnak (Bond, 1960), és ezt kapcsolatba hozzák egy 8 láb átmérőjű, nedves(üzemű) golyósmalom, egy osztályozóval zárt körfolyamatban működő rendszer adataival.

A standard módszer valószínűleg a legnagyobb előnye a Bond-féle megközelítésnek, amely megengedi ezt a közvetlen kapcsolatot a kismalmi vizsgálatok és a nagymalmi üzemeltetés adatai között. Meghatározva az érc munkaindex-értékét a vizsgálatból, alkalmazzák a Bond által javasolt összefüggést a fajlagos energiaszükséglet számítására, ismert feladási méretről adott termék finomságra történő őrlésre. Az összefüggés:

$$E = 10 W_i (1/P^{1/2} - 1/F^{1/2}) \quad (1)$$

Ezt az értéket használják azután — együtt a publikált korrekciós tényezőkkel, ahogy erre szükség van a standard körülményektől való eltérés figyelembevételére — a nagyméretű malom végleges fajlagos energiaigényének számítására. A helyes malomméret azután meghatározható a Bond (1960) vagy Rose és Sullivan (1958) által közölt egyenletekből, amelyek a meghajtó-teljesítményt viszonyítják a malom méreteihez és üzemelési feltételeihez.

Bizonyos egyszerűsítés tehető magában a vizsgálatban, ha az ismeretlen érc őrlhetőségét viszonyítjuk bizonyos standard referencia-érc adatához (Berry and Bruce, 1966). Armstrong (1986) vitatja, hogy egy egyszerű nedves adagörlési vizsgálat alapul szolgálhat ércek őrlhetőségének számítására, hogy a munkaindexet egy javított összefüggésből határozzuk meg. Vitatja, hogy az anyagmozgás az a probléma, amelyet a ciklikus finomanyag-el távolítás megold, és továbbá azt, hogy a Bond-teszt nem szándékozik a körfolyamatos őrlés szimulátora lenni, sokkal inkább egy eszközt ad a finom részecskéknek az őrlés kihozatalára gyakorolt kedvezőtlen hatásának kiküszöbölésére az adagörlésnél. Ez magában foglalja, hogy az anyagnak rövid idejű száraz adagörlése vagy az alacsony aplitási fok — vagyis mielőtt a finomanyag képződése bármiféle „folyóssági” problémát okozna — egyenlő eredményt ad. A kísérletek néhány esetben igaznak mutatták ezt a tényt, azonban más esetekben pedig nem. Az őrlhetőségi mutató értékének meghatározása az adagörlésre — egyébként azonos feltételeket alkalmazva, mint a Bond-



1. ábra. Az adagörlés és Bond őrlhetőségi módszerek összehasonlítása mészke és ólom/cink érce

tesztnél — és a Bond-féle ciklikus tesztre, mindkét esetben azonos értékek adódtak, amikor mészke volt a vizsgálati anyag, ahogy az az 1. ábrán látható.

Viszont ólom/cink ércmintára minden Bond őrlhetőségi mutató nagyobbra adódott, még alacsonyabb aplitási foknál is (Anac, 1981). Sok más kutató (Smith and Lee, 1968, Horst and Bassarear, 1976) szintén megpróbált kapcsolatot keresni az adagörlésen alapuló őrlhetőségi mérések és a standard Bond-féle teszt mérései között, az eredmény változó, de általában korlátozott sikerű volt. Gyakran szükséges az eredményeket előzetesen kapcsolatba hozni a Bond-teszt megfelelő adataival, mielőtt az egyszerűsített eljárást alkalmaznánk. Az eredmények pontos megkértszerzése függ a módszerhez tartozó feltételezéseken, amelyek a feladás és a termék szemcseméret-eloszlására vonatkoznak — amelyre egy természetes méreteloszlás-fogalom szerepel —, valamint a két kísérleti őrlőberendezésben (őrlőrendszerben) az energia-bevitel módszerétől és mértékétől (Anac, 1981).

4.1. A Bond-technika korlátai

A Bond-összefüggés legfeljebb csak mint egy első közelítés írható le a pontos energiabecslésre és a megfelelő malomméret előrejelzésére. Rowland (1973) egy tanulmánya arról számol be, hogy az aktuális energiafogyasztás 0,96—1,16-szorosa volt az egyfokozatú golyósmalom-örlés alapján a becsült értékeknek, és 0,78—1,29-szerese a rudasmalmokkal összekapcsolt üzemben működő golyósmalmok becsült értékeinek.

Hasonló példákat közölt Blaskett (1969), ahol a Bond-tesztben kapott eredmények változtak a működő berendezésekkel kapott értékekhez képest.

A Bond-módszernél tapasztalható hiányosságokat általában annak tulajdonítják, hogy a módszer képtelen teljesen leírni az őrlési művelet komplex mechanikáját. Nem képes számításba venni a körfolyamatos rendszerben bekövetkező változásokat, amelyek különböző körbejáró terhelésekhez vezetnek, vagy nem tudja figyelembe venni a különböző hatékonysággal üzemelő osztályozó hatását. Ugyancsak nem tudja számításba venni a malmon belüli anyagtranszport hatását sem. Mindezek a működési paraméterek különböző mértékig befolyásolják a termék szemcseméret-eloszlását, és nyilvánvalóan egy durva közelítés összefogni mindezeket a

hatásokat egyetlen, mindent magába foglaló paraméterbe. A legnagyobb hátránya a módszernek az, hogy a feladott anyag és a végtermék méretét is egyetlen mérettel írja le, amely nyilvánvalóan nem megfelelő. Nem egyszerűen egy bizonyos finomsági fok elérése, hanem a termék eloszlásának teljes alakja is nagy jelentőségű az összes energiaszükséglet meghatározásánál.

5. Kinetikai megközelítés

A Bond-módszerben megtalálható több hátrány elkerülhető a kinetikai vagy méret—tömeg—mérleg megközelítés alkalmazásával. Ez a módszer rendelkezik azzal a képességgel, hogy a termék teljes szemcseméret-eloszlása meghatározható, és ráadásul számításba vehetők a körbejáró terhelés, a malmon keresztül történő anyagáramlás változásainak hatásai is, adva lévén egy pontos szimulátor, a külső osztályozó működés hatásaira.

A kinetikai megközelítésnek malmok tervezésére való felhasználásának alapja azon a megfigyelésen alapul, hogy adagörlésnél az örlési folyamat általában elsődrendű csökkenési (kinetikai) folyamatnak tekinthető, és az alábbi egyenlettel írható le:

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = -S_i w_i(t) + \sum b_{ij} S_j w_j(t), \quad n \geq i \geq j \geq 1 \quad (2)$$

ahol $w_i(t)$ az anyag tömeghányada a t időpontban az i -ik méretfrakcióban (amelyet általában $\sqrt{2}$ tényezőjű szitasorozatban adnak meg) a legnagyobbtól ($i=1$) a maradék hányadig (kisebb, mint a legkisebb szitaméret, $i=n$). Az s_i az i méretű részecskék kisebb méretekre törésének (frakció) sebessége, és a b_{ij} képviseli azt az anyaghányadot, amely az i -edik méretfrakcióba jut a j -edik méretfrakcióba tartozó részecskék törésének eredményeként. Az egyenlet alkalmazásához szükség van az s_i és b_{ij} paraméterek megfelelő értékének ismeretére, amelyeket úgy ismernek, mint „selection” vagy „breakage rate” függvények és törési eloszlásfüggvények („selection” vagy „breakage rate” = osztályozási vagy törési sebesség). Ugyanakkor a nagy malmok szimulálásakor szükség van még a folyamatos üzemi berendezésen áthaladó anyag tartózkodási idejének vagy a tartózkodási idő eloszlásának ismeretére.

5.1. A szemcseméret-eloszlás előrejelzése

Kutatók sora között olyan munkát, amely lehetővé teszi az osztályozási sebesség és törési sebesség paraméterek meghatározását a szakaszos örlésből, fülüzemi és üzemi folyamatos malmokból. Hasonlóan, tanulmányokat végeztek, amelyek azt célozták, hogy mérjék a tartózkodási idő eloszlását a nagy malmokban, és hogy megfelelő matematikai egyszerűsítéseket adjanak ezeknek, így alkalmazva azokat a szimulációs leírásokban. Teljesen kevert reaktorok sorozatának alkalmazása egy népszerű módszer a tartózkodási idő-eloszlás közelítésére sok esetben (Austin, 1984).

Azt általában feltételezik, hogy a törésssebesség-függvény a méretre nézve normalizálható, vagy ha nem, akkor egy előre egyszerűen megadható módon változik úgy, hogy az könnyen kezelhető egy digitális komputerrel.

Továbbá azt is feltételezik, hogy a részecskék törési módja többnyire azonos, figyelembe véve a méretet vagy egy normál mérettartományt, illetve a malom működési módját. Az alábbi összefüggést Austin (1984) közölte, amely az esetek

többségében alkalmas a normalizálható törési függvények illesztésére.

$$B_{ij} = \Phi \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\nu + (1 - \Phi) \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\mu, \quad 0 \leq \Phi \leq 1 \quad (3)$$

ahol B_{ij} a kumulatív (összegzett) törési függvény (breakage function), amelyből a frakciós forma az alábbiak szerint kapható:

$$b_{ij} = B_{ij} - B_{i+1,j} \quad (4)$$

Az osztályozási vagy törési sebesség-függvény értéke változik a malom működési módjától függően, és függ olyan tényezőktől, mint a malomátmérő, a golyóátmérő/részecskeméret viszony, malomsebesség, örlőtest-töltésifok (térfogat), anyag-töltési fok (örlőtestek közötti hézag kitöltése részecskével) és a pép sűrűségétől nedvesörlésnél. Austin (1984) áttekintett néhány, az irodalomban közölt munkát, amely a törési sebesség-függvény és a működési paraméterek közötti kapcsolat meghatározását célozta.

A törési sebesség-függvényre gyakran illeszthető egy olyan összefüggés, amely az alábbiakban következik, és amely magában foglalja a malom működési karakterisztikáinak hatását a kapott értékekre:

$$S_i = a(x_i/x_0)^{\delta} f_1 f_2 f_3 f_4 f_5 \quad (5)$$

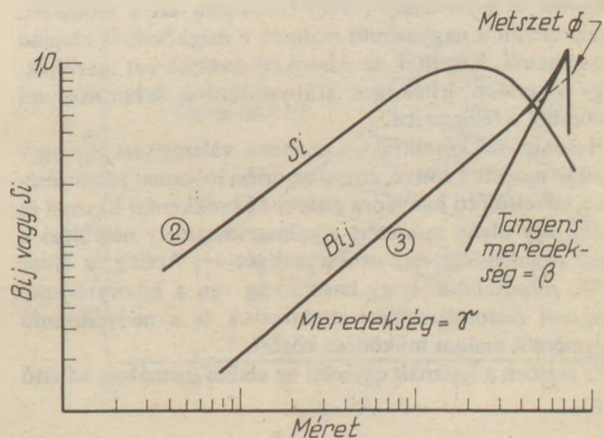
Ebben az egyenletben az f_1 — f_5 képviselik azokat a függvényeket, amelyek számításba veszik a malomátmérő, a golyóátmérő, a golyó- és anyag-töltési fokok és a malom forgási sebességének hatásait (Austin, 1984).

Az érték maximuma rendszerint a malomban található maximális szemcseméretnél valamivel kisebb méretnél jelenik meg, amely maximális szemcseméret függ az örlőtest és szemcseméret-átmérő viszonyoktól.

A törési és az osztályozási függvény megfelelő értékeivel — amelyeket az idézett munkákon alapuló összefüggésekből határoztunk meg, és amelyek a 2. és 3. ábrán láthatóhoz hasonló formát adnak —, valamint a nagyméretű malomban várható tartózkodási idő-eloszlás valószínűsítésével a méret-tömeg-mérleg egyenlet segítségével előre jelezhető egy adott specifikációjú és működésű malomban, egy meghatározott feladási szemcseméret-eloszlásból várható termék szemcseméret-eloszlása.

5.2. Malommeghajtó-teljesítmény előrejelzése

Egy adott méretű, bizonyos üzemeltetési feltételek mellett termelő malom meghajtási teljesítmény-szükséglete többféle



2. és 3. ábra. A törés és a törési sebesség-paraméterek formái (függvényei)

összefüggés alapján is számítható, amelyek a malomban lévő töltés mechanikáját próbálják megérteni. Egy ilyen összefüggést adott meg Rose és Sullivan (1958) az alábbi alakban:

$$M_p = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot LD^{2,5} \rho_b \cdot \phi_c (1 + 0,4 \delta U / \rho_b) \cdot f(J) \text{ kW} \quad (6)$$

ahol

$$f(J) = 3,045J + 4,55J^2 - 20,4J^3 + 12,9J^4; J < 0,5 \quad (7)$$

és az $f(J)$ összefüggés a Rose által eredetileg megadott görbére végzett polinom illesztésből adódott (Austin, 1984).

5.3. Fajlagos energián alapuló kinetika

A méret-tömeg-méreg módszer azonban minden módszer fölött különleges előnnyel rendelkezik, amennyiben potenciálisan lehetővé teszi az őrlémény teljes szemcseméret-eloszlásának előrejelzését és meghatározni mind a külső, mind a belső működési paramétereknek az előbbire gyakorolt hatását.

Különösen értékesek azok az észrevételek, amelyek hasznos tervezési támpontokat szolgáltatnak. Ezek azzal jellemezhetők, hogy egy elfogadhatóan széles működési tartományban a fajlagos energia-bevitelen alapuló őrlési sebesség állandó (Herbst és Fuerstenau, 1980, Apling és Anac, 1986). Ugyancsak nyilvánvaló feltételezés, hogy egész jó megegyezés található a különböző őrlési folyamatok laboratóriumi megvalósításához tartozó fajlagos energiafogyasztás és a nagyméretű berendezés igényei között. Ez nem jelenti azt, hogy a fajlagos energia egy termodinamikai mennyiség — világos, hogy nem az —, csak azt jelenti, hogy a gyakorlatban nagy valószínűséggel állandónak tűnik, a számításba vehető őrlési körülmények mellett.

Ez lehetővé tesz egy alternatív módszert a nagyméretű (üzemi) malomok tervezéséhez, felhasználva a törés eloszlásfüggvény formáit, amelynek ismertetésére már sor került, együtt azokkal az őrlési sebesség-függvényértékekkel, amelyeket egyszerű laboratóriumi vizsgálatokból kapunk. Az osztályozási függvény értéke azután arányosítható a nagyüzemi malomban elért fajlagos energia-bevitel alapján. Más szavakkal, a törésssebesség-függvény két malom között az alábbi összefüggés szerint arányosítható:

$$S_i = S'_i (P/H), \quad (8)$$

ahol P a malommeghajtás teljesítménye, a H képviseli az ún. „hold-up”-ot, a malomban lévő anyagmennyiséget.

Herbst és Fuerstenau (1980) bemutatta azt a módszert, amely szerint a nagyméretű malmok e megközelítés alapján választhatók. Közölték az adatokat, amelyek azt igazolják, hogy sikeresen lehetséges arányosítani a laboratóriumi malomból a félüzemibe.

Hasonló megközelítést — azonban valamelyest egy egyszerűbb modellre építve, amely az őrlési folyamat jellemzéséhez a méretfölötti hányadra elsőrendű csökkenést használ és ezáltal egy olyan módszert alkalmazva, amely nélkülözi a törési eloszlás-függvény szükségességét —, Apling és Anac (1986) megmutatta, hogy hasonlóság van a laboratóriumi vizsgálati malomban elért eredmények és a nedvesüzemű nagyméretű malom működése között.

Ez esetben a használt egyenlet az alábbi formában adható meg:

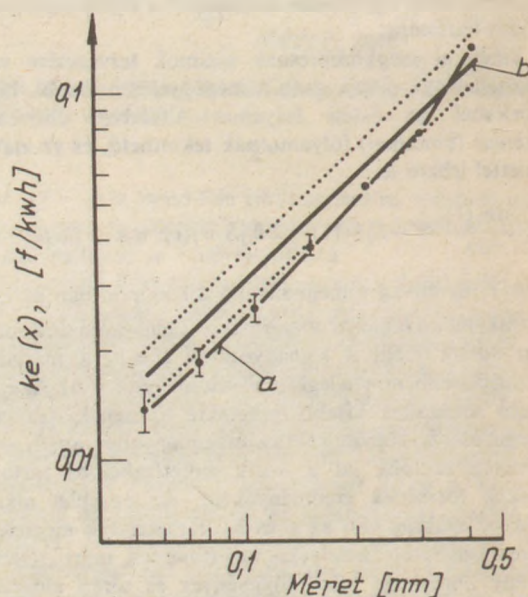
$$dw_i/dE = k_i^F w_i \quad (9)$$

ahol

$$k_i^F = a' \cdot x^n \quad (10)$$

A 4. ábra a nagyméretű és a szakaszos üzemelésből az előbbi egyenlettel származtatott paraméterek megfelelését mutatja. E módszer alapján számítva a malommeghajtás teljesítményét, a két rendszer nyilvánvaló különbözősége (azaz a száraz szakaszos — nagyméretű nedves őrlés) és az anyagtranszportra vonatkozó egyszerűsítő feltételezések ellenére (egy dugattyús áramlásos modell alkalmazása), a Bond-módszerrel becsült értékekhez viszonyítva, az összehasonlítás kedvezőbb.

Herbst és társai (1980) megmutatták, hogy a dugattyús áramlásos modell helyett tökéletes keverők sorozatát alkalmazva, nagyobb teljesítményt eredményez a becslés. Egy hasonló tényezőt alkalmazva a munkánk során kapott eredményekre, az eredmény még közelebb lesz a mért értékekhez, amint az az 1. táblázatban is látható.



4. ábra. A K_F -méretösszefüggés nagy (a) és szakaszos (b) malmokra

E módszer szerinti arányosítás (scaling) előnye az egyszerűség. Közvetlen összefüggést ad a teljesítmény vagy energia és az elért őrlési eredmény között, feltéve, hogy a széles kinematikai hasonlóság fennáll. A módszer rendelkezik azzal a sajátossággal, hogy számításba vehető a folyamatos malmon át megvalósuló anyagtranszport, felhasználva egy megfelelő tartózkodásiidő-eloszlás modellt. Ráadásul ez alkalmazható egy osztályozó szimulátorral is meghatározva az osztályozó hatását a körfolyamatos őrlőrendszer teljes teljesítményére. A szükséges malom végső mérete a korábban ismertetett malomteljesítmény-méret összefüggésekből meghatározható.

1. táblázat

A nagyméretű malom teljesítmény becslésének összehasonlítása

Bond-módszer	1227 kW
Fajlagos energia-módszer (dugattyús áramlás)	1414 kW
Fajlagos energia (tartályok sorozata)	1555 kW
Mért teljesítmény	1731 kW

5.4. Összegzés

Nem kétséges, hogy a kinetikai megközelítést a nagyüzemi malmok modellezésénél és szimulálásánál sikeresen használták és alkalmazták olyan területeken, ahol az hasznosnak bizonyult a körfolyam-változások hatásainak meghatározásában és az egyes őrlési folyamatok optimalizálásában (Lynch és társai, 1967). Sikeres használata a malmok tervezésénél kisméretű vagy félüzemi kísérleti berendezések alapján a „scale-up” (arányosítási) összefüggések megbízhatóságában rejlik, amely összefüggések a töréseloszlás-függvény és sokkal inkább a törési sebesség meghatározásához szükséges egyenletekben szerepelnek, továbbá a malomteljesítmény-méret és -működés függését megadó egyenletekben.

Annak érdekében, hogy jobb eredményt érjünk el, mint a jelenlegi módszerek, azaz a Bond-féle megközelítésnél, a módszernek legalább egyenlőnek kell lenni a helyes malomméret és fajlagos energiaszegény meghatározási képességben, körülbelül 15–20%-kal jobbnak kell lenni a pontosságban. Az kétséges, hogy jelenleg ez a pontossági fok elérhető, különösen akkor, amikor felismerték, hogy az őrlési sebességek arányosításához — egyik feltételből a másikba — használt összefüggések legfeljebb korlátozott adattartományon alapuló empirikus közelítések. Gupta (1986) adatokat közöl, amelyek alapján kétségbe vonja ezeknek az arányosítási összefüggéseknek általános alkalmazhatóságát, és hangsúlyozza, hogy ezek sokkal inkább anyagtól függőek, mint korábban gondolták.

Kevés előny várható olyan komplex arányosítási összefüggések alkalmazásától, amelyek megbízhatatlanok.

A legnagyobb előny, ami jelenleg származik a méret-tömeg-mérleg megközelítésből az az, hogy az őrlés szemcseméret-eloszlásáról információ szerezhető.

Az energián alapuló kinetikai megközelítés — kiegészítésképpen becslve az energiaszükségleteket, viszonylag egyszerű laboratóriumi kísérletekből, a többi módszerekkel legalább megegyező pontossággal — egy egyszerűsített módszert ad ennek elérésére.

6. Az ásványi hatások és kinyerés előrejelzésének szükségessége

Az ásványiparban az őrlés általában az egyik ásványnak a másiktól való felszabadításának (kinyerésének) egyik megvalósító eszköze, és a végső nem egyszerűen méretcsökkentés önmagában. Ezért szükség van arra, hogy előre lehessen jelezni a terméknek mind ásványi-, mind méret-eloszlását. Mindkettő ismerete elvezet a két ásványi alkotót szétválasztó berendezés típusának előrejelzési lehetőségére. Így lehetőség nyílik arra, hogy meghatározhassuk az őrlési fok növelésének várható gazdasági előnyeit vagy körfolyamatos üzemeltetés más változtatásának hatásait. Ez megkönnyíti a berendezések optimális tervezését és egy berendezés különböző gazdasági körülmények közötti üzemeltetéséhez a leghatásosabb üzemeltetési feltételek meghatározását.

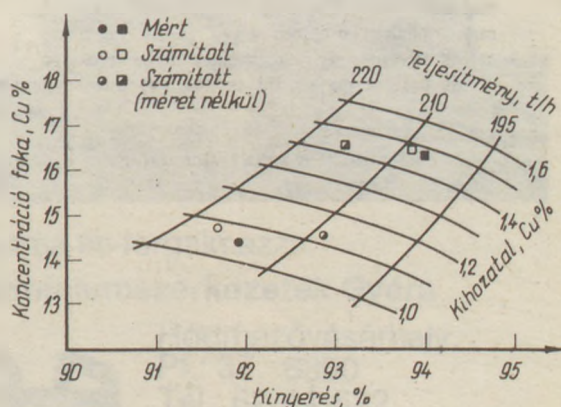
Figyelman kívül hagyva az egyes ásványok tulajdonságainak hatásait, ez lehet egy másik tényező, amely a malom tervezésénél és az effektív kinyeréshez szükséges őrlés mértékének meghatározásában hibákhoz vezethet (Barber, Cutting és Orrock, 1981).

Van, aki úgy véli, hogy az ércek ásványtani hatásainak

figyelembevétele nem más, mint — egy őrlési modell alkalmazásával — meghatározni a méretcsökkentés mértékét, majd alkalmazva egy kinyerési modellt, amelyet pl. King (1980) dolgozott ki az érc egy szövetanalíziséből, megbecsülni az ásványkinyerés mértékét. A méretcsökkentés egy alapvető lépés a kinyerésnél és az ásványi tulajdonságok meghatározásánál közös mindkettő mértékének meghatározása. Vitatható, hogy a méretbecslést követő kinyerésbecslés nem feltétlenül a helyes sorrend a probléma megközelítésében, mivel az ásványi tulajdonságok, mint például a keménység vagy a szemcsék határai mentén való repedési hajlam, szintén meg fogják határozni a teljes méretcsökkentés (aprítás) mértékét — a két jellemző elválaszthatatlanul kapcsolódik egymáshoz. Egy olyan őrlés/kinyerés-modell, amely nem számol a lehetséges különböző őrlési fokkal vagy kinyerési mértékkel az elválasztásnál, feltehetően hibához vezet. Úgy tűnik, hogy a teljességhez szükség lesz bizonyos mértékű gyakorlatiasságra (Cutting, 1983). A méret-tömeg-mérleg modell alkalmazása a malomtervezésnél lehetővé tesz egy alternatív megközelítést, amelyet akkor célszerű alkalmazni, amikor a fontos ásványok közel vannak a teljes kinyeréshez. Az egyes ásványok őrlési kihozatalára vonatkozó információt az őrlési kísérletek során megkaphatjuk a szóban forgó ásványra vonatkozó megfelelő analízisből. Ez az adat használható az egyes ásványokra vonatkozó paraméterek meghatározásánál, lehetővé teszi az osztályozók hatékonyságának, továbbá azoknak a végső szétválasztásra gyakorolt hatásának számítását (Apling, Montaldo és Young, 1982).

A gondolat, amely szerint egy kinyerési modell beépíthető minden egyes méretosztály kinyerési fokának előrejelzésére, ahogy az őrlés előrehalad az egyes fokozatokban, Finlayson-tól és Hulbert-től (1980) származik.

Jelenleg folyamatban lévő munka (Calvert, 1986) kimutatta, hogy a szétválasztási folyamat előrejelzéséhez szükséges információ a méret- és ásványtani eloszlásról megkapható az ásványi alkotóknak a malom-körfolyamaton belüli különböző viselkedésének felismeréséből. Ez egy sokkal pontosabb előrejelzéshez fog vezetni, lehetővé válik a teljes szétválasztó üzemeltetési változásainak jellemzése, amelyek az őrlési körfolyamat üzemeltetési változásaiból adódnak, amint azt az 5. ábra szemlélteti (Apling és Osborn, 1986). Ilyen információ lehetővé teszi majd az üzem termelés-gazdasági analízisét.



5. ábra. A flotációs szétválasztás teljesítményének előrejelzése méret- és ásványeloszlási adatokkal, ill. azok nélkül

7. Következtetések

A fajlagos energián alapuló kinetikai modell egy egyszerűsített közelítést ad a malomtervezéshez, amely képes információt adni a méret- és ásványeloszlásról, amelyre a Bond-módszer nem képes. Nyilvánvaló dolog azt hinni, hogy az abszolút pontosság, amellyel ezt teszi és meghatározza egy adott üzemeltetéshez szükséges energiát, jobb lesz, mint a Bond-módszernél, elsősorban azon előnyök miatt, hogy az említett módszer számításba tudja venni az üzemeltetési tényezők változásait.

A fajlagos energián alapuló módszernek nincs szüksége a malom üzemeltetési feltételei és a törési paraméterek közötti összefüggések ismeretére. Habár azok a modellek, amelyek figyelembe veszik ezeket a hatásokat, nagyobb pontossággal rendelkeznek, a paraméterbecslés megbízhatósága és a becslésekhez szükséges feltételezések esetenként nagyfokú bizonytalansághoz vezetnek.

Jelenleg ezek nem tűnnek nagyobb pontosságot nyújtani, figyelembe véve a nagyobb fokú komplexitást.

Feltehetően a komplexitás ilyen foka az egyik fő ok, amiért ezek a modellek széles körben nem terjedtek el, és amiért az ipari tervezők még mindig a korábbi gyakorlati tapasztalatra és a Bond-módszerre helyezik a fő hangsúlyt.

Feltételezhető, hogy a fajlagos energián alapuló megközelítés, összekapcsolva az egyes ásványok viselkedésének analizálásával, elvezethet a malomrendszerek teljes tervezésének javulásához, mivel e módszer kifejezetten számításba veszi az ásványok különböző viselkedését, és egyúttal lehetőség van a körfolyamatos rendszer működésében bekövetkező változásoknak számszerűsítésére, továbbá azok hatását meghatározni az energiaszükségletre és a szétválasztás teljesítményére.

Jelölésjegyzék

b_{ij}	— a j méretosztályból az i -ik méretosztályba kerülő aprított részecskék frakciója
B_{ij}	— a j -ik méretosztályból az i -ik méretosztályba kerülő és annál finomabb aprított részecskék frakciója
D	— malomátmérő
E	— fajlagos energia
f_{1-5}	— törési sebességre vonatkozó függvények
F, P	— feladott anyag és termék 80 (tömeg)% áthulláshoz tartozó szita-mérete
H	— (hold-up) tömeg a malomban
L	— malom hossza
J	— örlőtestek közötti hézag kitöltése anyaggal (térfogathányad)
M_p	— malommeghajtási teljesítmény
S_i	— az i -ik méretosztály részecskéinek törési sebessége
S'	— a fajlagos energia szerint csökkentett törési sebességparaméter
t	— idő
U	— örlőtest halmaz-térfogata, a malomtérfogatra vonatkoztatott hányad

w_i	— az i -ik méretosztályba tartozó részecskék tömeghányada
W_i	— munka-index
x	— részecskeméret
$a, a' n$	— állandók
$\alpha, \beta, \delta,$	— állandók
ϕ	— az elméleti kritikus sebességhez viszonyított hányad
σ, ρ_b	— örlendő anyag- és golyósűrűség

IRODALOM

- Apling, A. C. and Anac, S.* (1986) World Congress Particle Technology, Vol. II. 6th European Symposium Comminution, pp. 177—191, Nurnberg, Nurnberger Messe.
- Apling, A. C. and Osborn, G.* (1986) 13th C.M.M.I. Congress. Vol. 4, pp. 25—31, Singapore, Austr. I.M.M.
- Apling, A. C., Montaldo, D., Young, P. A.* (1982). 14th Int. Min. Proc. Cong., Paper III—4. Toronto, CIMM.
- Armstrong, D. G.* (1986) Int. J. Min. Proc., 16. pp. 195—208.
- Austin (1984)* Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling, A.I.M.E.
- Barber, S. P., Cutting, G. W. and Orrock, P. J.* (1980) 1st Int. Conf. Hydrocyclones, pp. 7—21. Cambridge, B.H.R.A.
- Berry, T. F. and Bruce, R. W.* (1966) Can. Min. J. pp. 63—66.
- Bond, F. C.* (1952) Trans AIME. 193 pp. 484—494.
- Bond, F. C.* (1960) Brit. Chem. Eng. 6, pp. 378—391, 543—548.
- Blaskett, B. E.* (1969). Ninth Com. Min. Met. Cong., pp. 1—19.
- Calvert, M.* (1986). Ph. Thesis, Dept. Mining and Mineral Eng. Univ. Leeds.
- Cutting, G.* (1983). Personal communication.
- Finlayson, R. M. and Hulbert, D. G.* (1980) I.F.A.C. Symposium, Mining, Mineral and Metal Processing, Montreal, pp. 323—332.
- Gupta, V. K.* (1986) World Congress Particle Technology, Vol. II. 6th European Symposium Comminution, pp. 605—620, Nurnberg, Nurnberger Messe.
- Herbst, J. A. and Fuerstenau, D. W.* (1980). Int. J. Min. Proc. 7. pp. 1—31.
- Horst, E. and Bassarear, J. H.* (1976) Trans. A.I.M.E. 260. pp. 348—350.
- King, R. P.* (1979) Int. J. Min. Proc., 6, pp. 207—220.
- Lynch, A. J., Whiten, W. J. and Draper, N.* (1967). Trans. I. M.M. 76. pp. C169—C182.
- Rose, H. E. and Sullivan, R. M. E.* (1958) Chem. Publ. Co. N.Y.
- Rowland, Jr. C. A.* (1973). 10th Int. Min. Proc. Cong. London, I.M.M.
- Smith, R. W. and Lee, K. H.* (1968) Trans. A.I.M.E. 241, pp. 91—101.

Алан Ц. Аплинг:

Методы предсказания расхода энергии для измельчения при подготовке минерального сырья

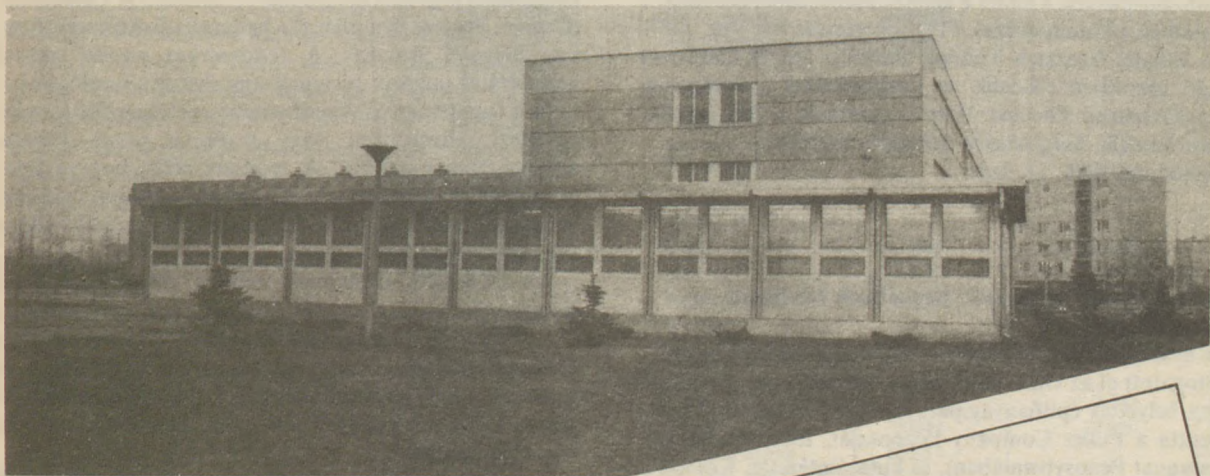
Apling, C. Alan:

Die Schätzungsmethode des Mahlenenergiebedarfes bei der Mineralaufbereitung.

Apling, Alan C.:

Methods for Grinding Energy Estimation in Mineral Dressing.

ALUTÉR alumíniumvázás lakótérelrendszer



**Vegye igénybe
szolgáltatásainkat,
költséget, időt, energiát
takaríthat meg.**

Könnyűszerkezetes, modulelvű építési mód esztétikus, minimális karbantartást igénylő korrózióálló alumíniumvázás térelemekből, melyek szükség esetén károsodás nélkül áttelepíthetők.

A száraz és vizes egységek változatos kombinációval egy és többterű, max. kétszintes objektumok alakíthatók ki rendkívül széles felhasználási területen.

Referenciáinkban szerepelnek irodák, műhelyek, raktárak, kiszolgáló objektumok, munkásszállók, öltöző-mosdók, valamint különféle speciális technológiákat hordozó térelemek.

A térelrendszer komfortfokozata, esztétikus megjelenése lehetővé teszi vendéglátóipari és idegenforgalmi, kiállítási épületek, üdülők gyors és korszerű kialakítását.

Különleges klimatikai körülmények közé telepíthető változata is létezik, melyre jó példa a Szovjetunióban – Tengizben – a közelmúltban létesített 4 000 fős lakótábor.

Rövid átfutási idővel (2–4 hónap) vállaljuk az ALUTÉR térelem objektumok tervezését, gyártását, telepítését, illetve igény esetén kulcsra-kész átadását is.

Az igényekhez alkalmazkodva megteremtettük a konténerépületek lizingelési lehetőségét.

További információkkal, ill. alkalmazástechnikai szaktanácsadással kereskedelmi osztályunk vállalozási csoportja szolgál.



Gyártja és forgalmazza:

Alumíniumszerkezetek Gyára



Hódmezővásárhely,

Pf.: 37. 6800

Tel.: 62/44-622

42-509

Tx.: 84-219

A világ szilikátiparából

Japán—amerikai együttműködés optikai üvegszál gyártásában

Vegyevállalatot alapít az Alcan Aluminium Corp. és a Sumitomo Electric Industries Ltd. Wilmingtonban (Delaware) üvegszálkábél gyártására. Az új vállalat az Alcan-Sumitomo-Electric 4 millió \$ alaptőkével kezdi működését, a vállalatban a Sumitomónak 51% tőkerészesedése van. 1987-től a vállalat Research Triangle Parkban (Észak-Carolina) induló üzemében elkezdik az üvegszálkábél („Composite Fibre Overhead Ground Wire”) gyártását a két vállalat között fennálló kooperációs szerződés keretében. (Aluminium, 1986. 11. sz.)

Amerikai—kínai cementipari tárgyalások folytatása

1986 nyarán a Kínai Népköztársaság magas szintű delegációja látogatott el az USA-ba. A kínai delegáció Dr. Yan-Mou Wang helyettes építőanyagipari miniszter vezetésével meglátogatta a Fuller Company központját, több üzemét (pl. Cataqua Pennsylvániában), és kutatóintézetét. Később a kínai Shenjang Nehézipari Vállalat vezetői jártak végig az amerikai vállalat működő üzemén, míg egy harmadik delegáció olyan cementüzemeket látogatott végig, ahol Fuller-berendezések üzemeltek. 1984-ben a Fuller cég klinkerhűtési technológia átadására kötött szerződést kínai partnervállalattal, 1986-ban második szerződésként a kúpostörő töréstechnológiájának átadásában állapodtak meg.

Jelenleg Kínában folyik a hazai klinkerhűtőgyártás, ezzel segítve a hazai cementgyártás korszerűsítését. A gyártási licenccért Kína a szerződés aláírásakor egyszeri összeget fizetett, amit a gyártott és értékesített beruházásokért fizetendő royalty követ.

(Zement—Kalk—Gips, 1986. 9. sz. 528. old.)

NSZK—kínai együttműködés a cementiparban

Hosszútávú együttműködési szerződést írt alá a China National Machinery and Equipment Import and Export Corporation (CMEC), a Beijing Heavy Machinery Plant (BHMP), a Shenyang Mining Machinery Works (SMMW), valamint az Orenstein und Koppel cég ennigerlohi cementgyártó részlege. A szerződés értelmében Kínában komplett O. und K. mamuttörőket gyárt a BHMP, míg az SMMW a hozzátartozó feladó és elszállító berendezéseket szállítja. A német vállalat a tervezésben és gyártásban nyújtandó segítségnyújtáson kívül vállalta a kínai technikai személyzet betanítását is. Az O. und K. cégnek már volt kínai vállalattal licenccszerződése villástargoncák és hidraulikus kanalas kotrógépek gyártására. Ezen túlmenően alakulóban van egy újabb kooperációs szerződés a China Ship Building Trading Companyval úszó kotrógépek és hajók építésére.

(Zement—Kalk—Gips, 1986. 9. sz. 528. old.)

Gyakorló cementgyártási technológia-szimulátorok Indiának

Az UNIDO bécsi központja a delhi National Council of cement and Building Materials (NBC) számára a koppenhágai F. L. Smidth and Co. A/S cégtől számítógépes cementgyártási gyakorló szimulátort rendelt. A CPS rendszert (Cement Process Simulator) a hydarabadi gyakorlóközpontban helyezik üzembe. A rendszerhez eredeti nagyságú vezérlőtábla tartozik, melynek segítségével a kezelő gyakorolhatja a hagyományos vezérlőteremben elvégzendő észlelési és vezérlési műveleteket, vagy pedig a színes képernyős számítógépes irányítást. A rendszer célja, hogy a kezelők tapasztalatot szerezzenek a cementgyártásban előforduló rendes és rendkívüli technológiai események észlelésére és a folyamat helyes irányítására.

Az FLS-CPS szimulátor néhány fontos jellemzője a következő:

1. A tényleges üzemi vezérlőrendszerrel azonos műszerekkel és számítógépegységgel van felszerelve. Ez azt jelenti, hogy a betanuló ugyanazon műszerekkel, kijelzőkkel, képernyőkkel és kapcsolókkal gyakorol, mint amilyenek a tényleges üzemben lesznek.

2. A rendszer mind a hagyományos műszerezettség (analog vezérlőtábla-rendszer), mind pedig a számítógépes színes képernyős vezérlés gyakorlására alkalmas.

3. A rendszer különféle égetési és aprítási folyamatok szimulálására alkalmas és könnyen beállítható valamely üzem egyik vagy másik üzemrész munkájának szimulálására.

4. Bár a rendszer kézi üzemmódban is üzemeltethető a gyakorlás céljára, a szimulátor automatikus üzemmódot is tartalmaz, amely bemutatja az automatikus kemence- és malomvezérlést a számítógéppel a bonyolult logikájú vezérlési stratégiák alkalmazásával.

5. Kivánság esetén a szimulátor az üzembe telepíthető és tényleges üzem vezérlésére használható.

A szimulátort 1987 tavaszán akarják üzembe helyezni. (Zement—Kalk—Gips, 1986. 9. sz.)

Húszszázalékos növekedés a brazil cirkontermelésben

1986-ban 12 748 t cirkonkoncentrátum termeléssel Brazília 20% termelésnövekedést ért el. A termelés zömét a Nucleon cég adja, amelynek 10 kt/év kapacitású dúsítóüzeme működik a São Paulo állambeli Santo Amaróban. További termelők a Rutilo e Ilmenita do Brasil (450 t/hó koncentrátum), a Met Productos Quimicos (600 t/hó koncentrátum) és a 650 t/év caldasidúsító üzemet működtető Minegral SA Pocos de Caldasban (Minas Gerais állam). Brazília fémötvözőként való felhasználásra, továbbá öntőhomoknak, atomreaktorokban és az optikai iparban évi 20 000 t cirkonkoncentrátumot dolgoz fel. A nemzeti termelés 40%-át a São Paulóban települt kohászati ipar fogyasztja el. Ebből a Minegral 650 t/év 63%-os dúsítmány termelés felét a vasötvözetgyártás kapja. Brazília jelenleg is nettó importőr, szállítói: Dél-Afrika, USA és Ausztrália.

(Metal Bulletin, 1987. jan. 27.)

Kerámiahegesztés tűzállóanyagok javítására

Az angol Coal Processing Consultants, Chesterfield mérnökiroda és a British Coal kutatóközpontja eljárást fejlesztett ki sérült kerámiafalazat hegesztéssel történő javítására az üzemi hőmérsékletet megközelítő hőmérsékleten.

Az eljárás lényege a következő: a javítandó tűzállóanyaggal azonos vagy ahhoz közelálló vegyi összetételű és fizikai tulajdonságú tűzállóanyagot fémes oxidálószerezrel kevernek össze. A keveréket szóróláncszával szabályozott oxidáló atmoszférában felhordják a javítandó helyre, ahol a keverék fémalkotójának oxidációja hatására felszabaduló hő 2200 °C hőmérsékletig melegíti a keveréket. Ez elég a tűzállókeveréknek a kemencefalra történő ráolvasztására. A ráhegesztett felület az eredeti falazathoz hasonló tulajdonságúvá válik 24 órán belül, és biztosítja a kemenceciklus meghosszabbítását.

A jó és tartós javításhoz szükséges a javítás helyének gondos előkészítése, hosszabb állás esetén a javítási hely melegen tartása (a tisztítás alatt se süllyedjen a hőmérséklet 750 °C alá), a hűlésből eredő további károsodás megelőzésére. A szabadalom tulajdonosa kétféle gépet ajánl. A kisebb — 50 kg/h hegesztési teljesítményű — gép mobil kivitelű, a nagyobb 45—140 kg/h teljesítményű — meglévő kemencék mellé van telepítve.

A cég elsősorban kokszolókemencék javítására dolgozta ki eljárását.

(British Ceramic Review, 1986. 68.)

A világ perlittermelése

A világ nyers perlittermelésének 35%-át az USA adja. A hazai felhasználás a termelést kb. 5%-kal haladja meg. Az import nagy részét Görögországból fedezik. A második legnagyobb nyers perlittermelő a Szovjetunió, évi kb. 360 000 tonnával. Bár a kitermelt ásvány elsősorban a hazai felhasználókhoz kerül, jelentős mennyiségeket szállít Európába. Ez az importstatisztikák szerint több mint 130 000 tonna volt 1984-ben. Ennek közel 40%-át Belgium és Luxemburg vásárolta meg.

A szovjet perlit piaci jelenléte ellenére, Európa hagyományos perlitellátása Görögországból és Olaszországból származik. Görögország messze megelőzi Olaszországot mind termelési, mind exportmutatókban. Az olasz perlit fő fogyasztói Anglia és Franciaország, mivel az olasz termelés két, részben külföldi (angol, francia) tőkeérdekeltségű vállalat kezében van.

A világ vermikulit-termelésének több mint fele az USA-ra esik, főként hazai felhasználási célokat szolgál. Az európai piac fő ellátója a Dél-Afrikai Köztársaság. Az USA és Dél-Afrika adja a világ vermikulit-termelésének több mint 90%-át. (1. táblázat)

(Industrial Minerals, 1986. november)

Bővítő különleges kerámiaüzemét Wesgóban a GTE

18 t/év-nél nagyobb kapacitásra növeli wesgói kerámiaüzemét a GTE kerámia-fiókvállalata. Elsősorban a nagytisztaságú kerámiaanyagok gyártását fejlesztik. A vállalat nemrég bővítette belmonti üzemét, amelyben digitális számítógép-vezérlésű gépek, akusztikus őrlőberendezések szolgálták a szilícium-nitrid-gyártás kiegészítésére. Az üzem szilícium-nitrid-gyártó kemencéjében 91 cm magasságot elérő termékeket is tudnak gyártani.

(Amer. Ceram. Soc. Bull. 1986. 9.)

A világ nyers perlit- és vermikulit-termelése 1984-ben (t)

Ország	Perlit		Vermikulit	
	termelés	%	termelés	%
EURÓPA				
Görögország	357 220	21	—	—
Olaszország	70 000	4	—	—
Csehszlovákia	44 000	3	—	—
Magyarország	94 360	6	—	—
Szovjetunió	360 000	21	—	—
Törökország	64 920	4	—	—
AFRIKA				
Egyiptom	—	—	330	cca. 1
Kenya	—	—	872	cca. 1
Dél-Afrika	—	—	173 759	35
AMERIKA				
USA	592 000	35	286 000	58
Mexikó	40 000	2	500	cca. 1
Argentína	—	—	3 500	1
Brazília	—	—	10 000	2
ÁZSIA				
India	—	—	2 500	1
Japán	75 000	4	17 000	3
Fülöp-szigetek	15 641	1	—	—
AUSZTRÁLIA				
	2 000	cca. 1	—	—
ÖSSZESEN	1 715 141		494 451	

Az abesztttermelés csökkentése Dél-Afrikában

A dél-afrikai GEFCO (Griqualand Exploration and Finance Co. Ltd.) a világ legnagyobb kék- és amozit abesztt-termelője 1/5-del kívánja termelését csökkenteni. A társaság a termelés csökkentését a készletek apasztása érdekében tartja szükséges lépésnek, mivel az eladások csökkentek.

(Industrial Minerals, 1986. november.)

Az üveg csomagolóeszközök helyzete az USA-ban

Az USA-ban 1986-ban is folyamatosan (összesen 555 millió darab) csökkent az üveg csomagolóeszközök felhasználása. A túltermelést két üzem bezárásával sikerült megszüntetni. Az elmúlt években Közép-Nyugatról szállítottak különleges üveg csomagolóeszközöket a nyugati területekre. Ezt a gyakorlatot változatlanul fenntartják, de ez a szállítási költségek emelkedésével mind kevésbé gazdaságos.

Az üveg csomagolóeszközök nagy egységben való szállítása sem alakult úgy, ahogy várták. A hullámpapírlemez alacsonyabb ára feltehetően segít a helyzeten. A különböző hatások következtében az üveg csomagolóeszközök ára folyamatosan emelkedik.

1986 végén érdeklődés jelentkezett a különleges felhasználási lehetőségek iránt, például olaszos tésztaához mikrohullámú sütőben használható, széles szájú üveg csomagolóeszközöket vezettek be. A szakemberek szerint az 1987. évi kilátások kedvezőek.

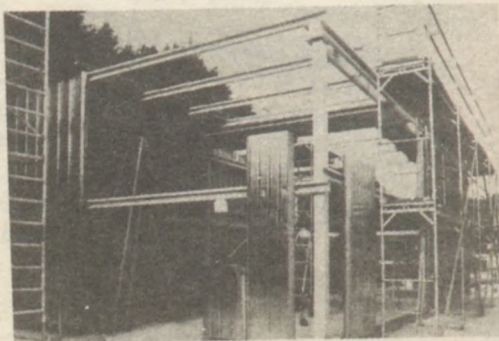
(Food and Drug Packaging, 1986. 6. sz. 31—56. old.)

SZENDVICS- PANELEK

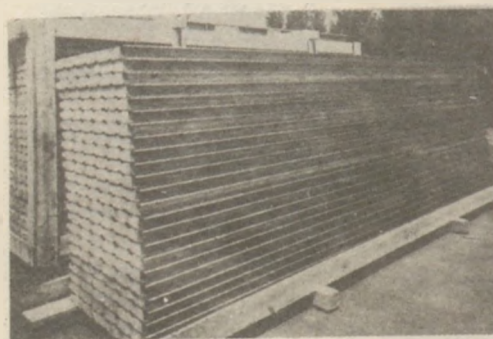
A poliuretánhabos szendvicspanelek a rövid idő alatt felépíthető könnyűszerkezetes épületek hosszú élettartamú, karbantartást nem igénylő burkolóelemei. Egyesítik a térelhatárolás, hőszigetelés és vízszigetelés funkcióját. A szerkezet hőszigetelését az alumínium fegyverzetlemezek közé folyékonyan habosított állapotban bevitt poliuretánhab képezi.

Az ALUPAN-HF típusú panelek kapcsolati rendszere rejtett, gyors és egyszerű szerelést tesz lehetővé, ugyanakkor biztosítja a tökéletes tömitést is. Beépítési szélességük 900 mm. A 12 mm-es maximális gyártási hossz a tervezés és a beépítés során nagy szabadságfokot biztosít.

Az Alumíniumszerkezetek Gyára nem csupán a panelek szállítását vállalja, hanem az épület teljes burkolásához szükséges valamennyi takaró-, sarokelemet, továbbá elzáró, tömitő és kiegészítő anyagokat is. A szendvicspanel-burkolatok az alumíniumlemezek kiváló korrózióálló tulajdonságai miatt felületvédelem nélkül is beépíthetők, de magasabb esztétikai igények kielégítésére lakkozott kivitelben is szállítunk.



**Korszerű
alumíniumfegyverzetű
térelhatárolók**



Az ALUPAN-HF panelrendszer 40, 60, 80, 100 mm vastagságban ipari, mezőgazdasági, termelési, sport funkciójú épületek, hagyományos 13/63-as és 10/150-es panelrendszerünk, 100–200 mm között hűtőházak, mélyhűtött raktárak létesítéséhez alkalmazható oldal- ill. álmennyezeti burkolatként.

Az ismertetett panelrendszerek a hagyományos szerkezetű régi építésű objektumok utólagos hőszigetelésére is gazdaságos lehetőséget nyújtanak.

Vállalkozunk a tervezési munkára, burkolati anyagok legyártására, és az épületek kulcsra-kész átadására.

**Gyors megvalósítás,
hamarabb
megtérülő
beruházás**

**HUNGALU
ASZGY**

Alumíniumszerkezetek Gyára
Hódmezővásárhely, Pf.: 37.

6801

Tel.: 62/44-622 Tx.: 84-219
42-509

Papírragasztásra, saválló habarcsok készítésére, talajszilárdításra alkalmazhatók a

NÁTRONVÍZÜVEGOLDATOK

megrendelhető a gyártóműnél
KEMIKÁL Építőanyagipari Vállalat



ÉPÍTÉSI VEGYIANYAGGYÁRA
Budapest IX., Tagló u. 11-13.

Forgalmazza: **A VEGYTEK**
TÜZÉP-telepek



Mintabolt
Budapest VIII., Somogyi Béla u. 22. · tel.: 141-086

Raktáráruhá
Budapest XX., Tinódi u. 3. · tel.: 479-362

Szaküzlet
Újkígyós, Petőfi u. 60/2. · tel.: 66-56-255

Szaktanácsadás: 428-969
Vevőszolgálat: 221-066 telefonon,
a KEMIKÁL marketing és értékesítési osztályán
1075 Budapest VII., Kazinczy u. 10.

A szerkesztésért felel:
Dr. Székely Ádám

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

Felelős kiadó:
Budai Ferenc főigazgató

Kiadja:
Delta Szaklapíró és Műszaki Szolgáltató Leányvállalat
Budapest, IX., Közraktár u. 4. 1093
Telefon: 175-200

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a Hírlapkézbesítő Hivatalok és a Posta Hírlapelőfizetési és Lapellátási Irodáján 1900 Budapest V., József Nádor tér 1. vagy átutalással a 215-96 162 pénzforgalmi jelzőszámra.

Egy szám ára 26,- Ft. Előfizetés egy évre 312,- Ft.

Külföldön terjeszti a Kultúra, 1389 Budapest, Pf. 149 és a Magyar Média 1392 Budapest Pf 86-253

Neotyp Nyomdaipari Szolgáltató Kiszövetkezet
Felelős vezető: Kurucz Gábor

INDEX: 25250
HU ISSN 0013-970 X

INTERCERAMEX 87

Trentham Gardens Stoke-on-Trent, Anglia

1987. október 12-16.

Ha vállalatuk érdekelt az alábbi témakörökben:

- | | |
|-----------------|----------------------------|
| - TÉGLA | - TETŐCSEREPEK |
| - TÜZELŐANYAGOK | - EGÉSZSÉGÜGYI GYÁRTMÁNYOK |
| - PORCELÁN | - EDÉNYEK |
| - IPARI KERÁMIA | - SZAKMAI/HOBBY AGYAGÁRUK |
| - DÍSZTÁRGYAK | - FALBURKOLÓLAPOK |
| - ÜVEG | - PADLÓBURKOLÓLAPOK |

Amennyiben igen, úgy meghívjuk az INTERCERAMEX '87 kiállításra, az 1987. évben tartandó egyetlen olyan kiállításra, amely átfogóan mutatja be a kerámiai üzemeket, gépeket és gyártmányokat.



Vágja le az alábbi szelvényt és töltsse ki azt a kockát, amelyikkel kapcsolatban részletesebb információt kíván:



- Kiállító vállalatok
- Nemzetközi konferencia
teljes öt nap – szervezi a KERÁMIAI INTÉZET
- Szakmai szabadjegyek

NE KÉSLEKEDJEN – KÜLDJE EL MÉG MA!

Please send details of
(Részletes tájékoztatást kérek)

Exhibition
(Kiállításról)

Conference
(Konferenciáról)

Travel
(Utazásról)

To
(Név, cím)

Send to: PADDY EVANS, INTERCERAMEX 87, P.O. BOX 107, BROADSTONE, DORSET BH18 8LQ, UK
Tel: 0202 695566 Telex: 41495 SELECT G