

30 29351



ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari
Tudományos Egyesület
folyóirata

10

XXXVI. ÉVFOLYAM

BUDAPEST 1984. OKTÓBER

ÉPÍTŐANYAG 36 (10) 289—320 (1984)

ÉPÍTŐANYAG

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

Szerkesztőbizottság:

elnöke:

Dr. Talabér József

felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

tagjai:

Dr. Bálint Pál

Dr. Beke Béla

Csáktornyai Béla

Dr. Csizi Béla

Dr. Grofcsik Elemér

Hajnal Lajos

Dr. Jilek József

Dr. Kolostory János

Dr. Kovács Róbert

Lenkei György

Riesz Lajos

Száder Rudolf

Szentmártony Gusztáv

Dr. Tamás Ferenc

Dr. Tóth Kálmán

Dr. Träger Tamás

Vajda László

XXXIV. ÉVFOLYAM, 1984. 10. SZÁM, OKTÓBER

TARTALOM

<i>Kocsis Géza</i> : Alacsony hőigényű keverékösszetételek kereskedelmi mész-alkáli üvegek- hoz	289
<i>Várfalvi János</i> : Építészeti üveg szerkezetek vizsgálata az energiatakarékosság szem- pontjából	295
<i>Mikó József</i> : Üvegipari kemencék energiatakarékos üzemeltetési lehetőségei	298
<i>Wojnárovitsné, Hrapka Ilona</i> : Szervetlen szintetikus szálanyagok vizes korrózió- jának jellemzői I. r.	302
<i>Duma György</i> : Kristályszerkezetű álló diszperz rendszerek üvegekben és mázakban	312
Egyesületi élet	297
A világ szilikátiparából	301, 311
Lapszemle:	320, B-III

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кочии, Г.</i> : Смеси шихты с низкой тепловой потребностью для производства товарного известковощелочного стекла	289
<i>Варфалви, Я.</i> : Испытание структур строительных стекол с точки зрения экономии энергии	295
<i>Мико, Й.</i> : Возможности энергоэкономичной эксплуатации печей стекольной промь- ленности	298
<i>Войнаровитч-не Х. И.</i> : Характеристики водной коррозии неорганических синтетических волокнистых материалов	
I. Испытание базальтовой ваты	302
<i>Дума, Дь.</i> : Дисперсные системы, состоящие из кристаллических зерен в стеклах и глазурах	312

INHALT

<i>Kocsis, Géza</i> : Mischungszusammensetzungen mit niedrigen Wärmebedarf für kommer- ziellen Kalk-Alkali-Gläser	289
<i>Várfalvi, János</i> : Untersuchung der bautechnischen Glaskonstruktionen hinsichtlich der Energieersparung	295
<i>Mikó, József</i> : Energiesparenden Betriebsmöglichkeiten der Glasöfen	298
<i>Frau Wojnárovits, Hrapka Ilona</i> : Charakterisierung der wässrigen Korrosion von anorganischen synthetischen Faserstoffen, I. Untersuchung von Basaltwolle	302
<i>Duma, György</i> : Disperse Systeme aus Kristallkörnern in Gläsern und Glasuren	312

CONTENTS

<i>Kocsis, Géza</i> : Low-Heat Glass Bathes for Commercial Alkali-Lime Glasses	289
<i>Várfalvi, János</i> : Examination of Architectural Glass Structures from the Point of Energy Saving	295
<i>Mikó, József</i> : Energy Saving Operation of Glassmelting Kilns	298
<i>Wojnárovitsné - Hrapka, Ilona</i> : Aqueous Corrosion Characteristics of Artificial Inor- ganic Fibrous Materials, I. Examination of Basalt Wool	302
<i>Duma, György</i> : Dispersed Systems made of Crystalline Grains in Glasses and Glazes	312

Alacsony hőigényű keverékösszetételek kereskedelmi mész-alkáli üvegekhez*

KOCSIS GÉZA

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szilikátkémiai és -Technológiai Intézet

Bevezetés

Mész-alkáli-szilikát (sík-, öntött-, hengerelt-, öblös-, palack- és lámpa) üvegféleségek átlagos összetétele az utóbbi években következőképpen alakult:

SiO ₂	72,75%(m/m)
Al ₂ O ₃	2,05%(m/m)
CaO + MgO	11,0%(m/m)
BaO	0,08%(m/m)
Na ₂ O + K ₂ O	14,40%(m/m)
SO ₃	0,22%(m/m)

A felhasználási kívánalmaknak megfelelően az összetételben belül a komponensek arányai változnak. Az összetétel beállítására az üvegiparban előkészítetlen vagy alig előkészített nyersanyagokat használunk. Az üvegek gyártásának olvasztási (energia) költségei gyorsabban nőnek mint nyersanyagok árai. Az üveggyártáshoz szükséges nyersanyagkeverék (homok, szóda, mész, dolomit, timföldhidrát, stb.) összetételek kidolgozása összefüggésben vannak az olvasztási energia igényével.

Itt szerepet kapnak:

- a nyersanyagok és keverékek olvasztástechnológiai ismerete,
- az alacsonyabb hőmérsékleten történő üveggyártási folyamatok gyorsítása és az ehhez szükséges időtartalmak rövidítése.

Tanulmányunkban mindkét kérdés elvi és gyakorlati kapcsolatával foglalkozunk, abból a célból, hogy miként lehet mész-alkáli-szilikátüvegek energiatakarékos olvasztását kifejleszteni. Egyúttal ismertetünk néhány alacsony hőigényű keverékösszetételt.

Nyersanyagok és keverékek olvasztás-technológia ismerete

Az üvegek gyártási folyamatának hőigényét az olvasztási folyamat időszükséglete határozza meg,

* VIII. Üvegipari Napokon elhangzott előadás, Balatonalmádi, 1984.

(lásd 1. ábrát). Ezt elsősorban a kvarchomok (SiO₂) és Al₂O₃ hordozók (timföldhidrát, timföld-féleségek, földpátok, földpátos kvarchomokok, fonolitok, pumicitok, kálitufák, nefelinszenitek és újabban kohósalak) minősége, mennyisége és szemcseméreteloszlása befolyásolja.

A homokok és az alumínium-hordozók előkészítésére, annak minőség ellenőrzésére fokozott figyelmet kell fordítani. Ez azért szükséges, mert a technológus csak a nyersanyagok pontos és állandó értéken tartott tulajdonságok ismeretében tudja kézben tartani az üveggyártási folyamatokat.

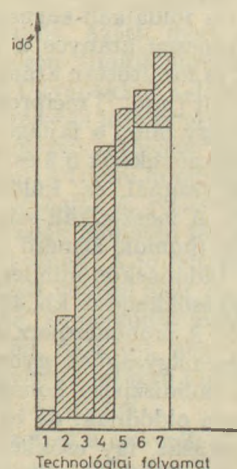
Ismeretes, hogy az üveggyártási folyamat (1. ábra) meghatározója, a t₀ olvasztási idő (1–2–3–4 rész-folyamat összideje):

$$t_0 = t_{kv} + t_T$$

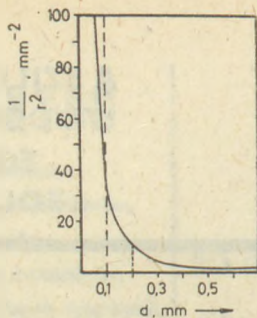
ahol t_{kv} a kvarchomok oldódásának ideje (min.)

t_T a tisztulási idő (min.)

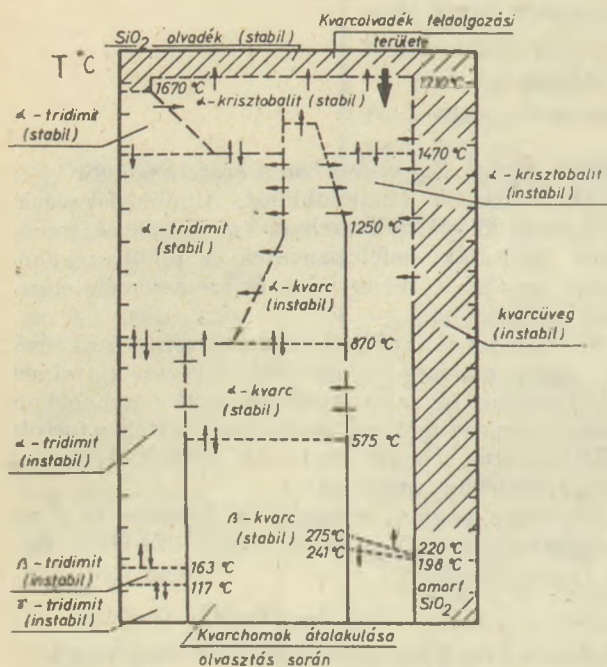
Az olvasztási idő összefüggésben, a kvarchomok oldódásánál fontos szerepe van a szemcseátmértéknek



1. ábra. Üveg-elállítás technológiai részfolyamatai az idő függvényében 1 – szilikátképzés 2 – olvadásképzés 3 – tisztulás (derítés) 4 – homogenizálás 5 – kondicionálás 6 – formázás 7 – hűtés (feszültségtelenítés)



2. ábra. A fajlagos felület és a homokszemcseátmérő összefüggése



3. ábra. Kvarchomok módosulátváltásai olvasztáskor

(d/mm) illetve a fajlagos felületnek S_1 [mm²·g⁻¹]. Ugyanis az alkáli és földalkáli-karbonátos SiO₂ feltárási sebesség egyenesen arányos a kvarcsejcsék fajlagos felületével és fordítottan arányos, a szemcsesugár négyzetének $1/r^2$ [mm⁻²] reciprokával. A 2. ábrán mutatjuk be, hogy mind a fajlagos felület, mind az $1/r^2$ érték gyorsan növekszik 0,3 és 0,1 mm átmérő közötti szemcsenagyságnál és különösen gyorsan pedig a 0,1 mm-nél. A mész-alkáli-szilikátüvegekben a feltárási sebesség (homok átmérő csökkenés) kb. 0,003 mm min.⁻¹ Oldódáskor minden tizedmilliméteres homok átmérő csökkenésre kb. 40 perces olvasztási időt számolunk. A monodiszperz homok, amelynek szemcséi azonos nagyságúak gyorsabban oldódnak meg, mint a polidiszperz homokok. A finom szemcsék gyorsabban oldódnak, de egyúttal növelik az olvadék viszkozitását, így csökkentik a diffúzió sebességét [mm² min.⁻¹] azaz a nagyobb szemcsék feltárást. A viszkozitás növekedésével egyúttal csökken az olvadékgáztisztulási sebessége. A finom homokszemcsék a gáz és folyadékfázisban flotálódnak és agglomerálódnak az olvadék tetejére kerülnek, úsznak valamint szerkezetük módosul. Ezért 0,1 mm alatti frakciójú homokot nem célszerű alkalmazni.

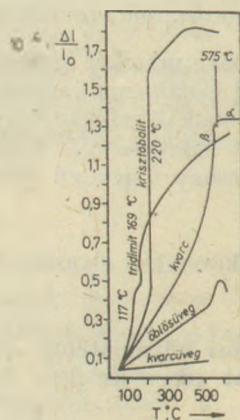
A kvarchomok feltárási mechanizmusához ismernünk kell a Sosman-féle SiO₂ fázis-diagramot (3. ábra). Ebből leolvashatjuk, a SiO₂ módosulátváltásokat, az instabilitásokat és stabilitásokat.

Ugyanakkor vigyázni kell arra, hogy a kvarctartalmú olvadékban 1050 °C felett, az idő függvényében irreverzibilis változás után instabil α-krisztobalit fehér lepedék kiválás jöhet létre [$\rho = 2,21$ g·cm⁻³], amely 1470 °C körül kikristályosodik. A finom mikroszkopikus megjelenésű α-krisztobalit az olvadék felületen a habban úszik és a karbonátokkal nehezen tárodik fel. Erős habosodás lép fel, az olvadék nem gázmentesedik. Párhuzamosan az SiO₂ tartalmú olvadékrendszer párolgása is α-krisztobalit kiválást okozhat, ez pedig az üvegben nagy kontrakciót és veszélyes nyomófeszültséget (törést) idézhet elő (üvegben a 4. ábrán látható dilatációs egymáshatás következménye is bekövetkezik).

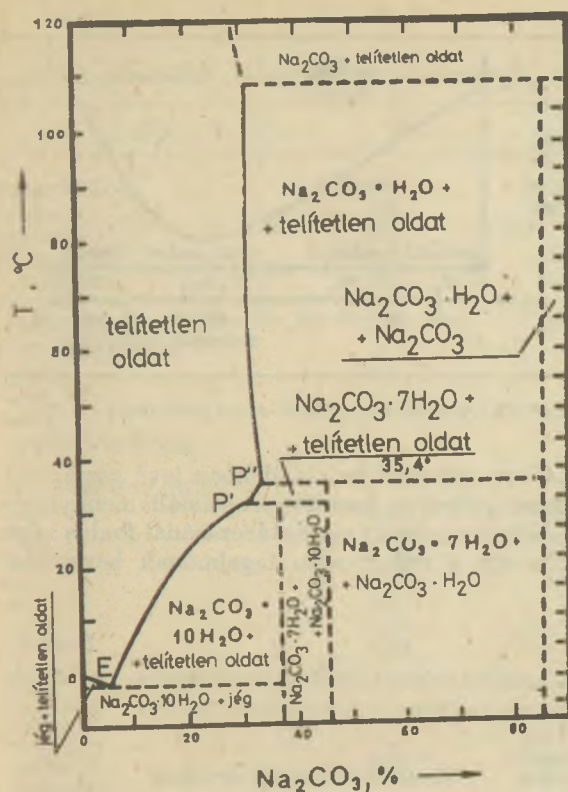
A szóda felhasználásakor figyelembe kell venni annak szemcseméretmegoszlási görbéjét, valamint a Na₂CO₃ + H₂O – T (°C) rendszert (lásd 5. ábrát, ahol E eutektikus és P', P'' peritektikus pontok).

A szóda szemnagysága az olvasztás szempontjából akkor ideális, ha az megközelíti a homok szemcseméreteloszlását. A Na₂CO₃ + H₂O – T (°C) rendszer ismerete pedig segítséget nyújt a tárolási és a keverék nedvesítési problémák megoldásában.

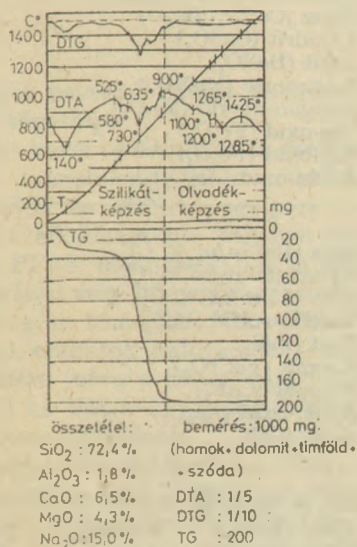
Ugyanis a szóda tárolásánál rögzösödés lép fel. Ennek oka az, hogy elkülönülés jön létre. A monohidrát és heptahidrát elszívja a nedvességet, ezért 35 °C felett kell tartani a keveréket, hogy a homokszemcsék feltárást elősegítsük. A Na₂CO₃-hidrátok képződésének feltételeit az 5. ábrán láthatjuk. A szaggatott vonallal elhatárolt mezők a száraz (rögzös) és a nedves hidrátok közötti egyensúlyi állapotot mutatják. A homok nedvesítésének célja, hogy a monohidrát mellett még telítetlen szódaoldat is legyen. Ez pedig csak 34,4 °C felett áll be, ha csak nincs jelen NaOH vagy NaCl fagyáspont-csökkentő anyagok. A szerves oldatok helyett szerves oldatokat (glicerint, etilén-glikolt, propilén-glikolt, izopropil-alkoholt, szappanátokat, stb.) is alkalmazhatunk.



4. ábra. Dilatációs egymáshatás lehetsége öblösüvegben



5. ábra. Szóda + hidrat + telítetlen oldat fázisdiagramja



6. ábra. Termoanalitikai effektusok változása egy kvarc-homok, szóda, dolomit és timföldkeverékből készült olvadék előállításánál

A homok, a szódával, a dolomittal, mészkővel és az Al_2O_3 hordozóval az olvasztás kezdeti szakaszában reagál szilikáttá. (6. ábra) A felhasznált homok egyharmadából lesz a későbbi szakaszba olvadék. A többi homok a keletkezett primer olvadékban oldódik fel. A helytelen olvasztási irányítás okozhatja a homokoknak vagy annak módosulatainak kihordási veszélyét is. Az Al_2O_3 hordozók általában az olvasztást

tást nehezítik, a habosodást elősegítik, az üveg kristályosodást elnyomják, a kémiai ellenállást és a szilárdságot javítják. Az olvasztás szempontjából lényeges az Al_2O_3 hordozó nyersanyagfelesége (azokban levő kísérő nyomelemek) kiválasztása. A földpátok, a fonolitos homokok, a kohósalakok gyorsítják a feltárást, a reakciókat, azért, mert maguk nemében „előolvasztott” üveget képviselnek. Eddigi tapasztalatok azt igazolják, hogy az Al_2O_3 mennyisége 2 m/m %-ig javítja az olvasztást. Ezt azzal magyarázzák, hogy csökkenti az SiO_2 góccok képződését főleg a Na_2O - CaO - SiO_2 rendszerben, a devitrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$) tartományban és 14–17 m/m % Na_2O koncentráció beállítása esetén. Habzás-csökkentés jön létre, akkor, ha a földpát-tartalom 10 m/m %-kát timföld-hidrattal helyettesítjük, illetve kombináljuk. A földpát, a keverékekben, a dolomitos összetételeknél jobban növeli a habzást, mint a mészköves összetételeknél.

A nyersanyagok, a keverékek nedvességet (kb. 4–6%) tartalmaznak, és így az üvegben kötött víztartalom (OH^- -csoport) léphet be. Ez olvasztáskor habzást és lehűléskor szerkezeti hibát (törékenységet) idézhet elő.

A keverékek finomszemcsés mészkövet tartalmaznak, a szilikát olvadékképzés sebessége elsősorban a $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ kettőssé képződéstől függ, ezért a szóda és mészkő szemcsézettségét monodiszperzitásúnak választjuk. A kettős karbonát és a szódával képzett eutektikum (780 °C) képződése jelenti a főreakciót. Így képződik az első olvadékfázis 800–850 °C-on és ezt gyorsítja a szóda felesleg és a homoknak a szilikáttá válás reakciói. Az a CaCO_3 , amely nem lép reakcióba szódával az csak lassítja az olvadékképződést. A mész-nátron-üvegek annál gyorsabban olvadnak, minél több Na_2CO_3 -ot valamint CaCO_3 -ot tartalmaznak. Legjobb arány, ha $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 1 : 1$.

A keverékben a dolomitot vagy a dolomitot és mészkövet együtt alkalmazzuk. Az üvegben a $\text{CaO} + \text{MgO}$ tömeg %-os mennyisége nem lehet nagyobb mint 11%. Általában a CaO/MgO arány 1,4:1 tömeg %-ban. A dolomitos illetve dolomitos-mész üvegek alacsonyabb hőmérsékleten olvashatók mint a tiszta mészüvegek, az olvasztási folyamatban a különbség nem jelentős. Azért, mert a dolomit önmaga is, de különösen timföldhordozókkal együtt habképződést okoz. Ugyanakkor a dolomit a mészkőhöz hasonlóan az olvasztás primer olvadékában nehezen nedvesedik. A dolomit szemcsék nagy hőmérsékleten összesülhet, amit a finom homokszemcsék jelenléte még jobban elősegít. A rossz oldódás következménye, hogy olvadék felületén fehér, „bőrhártya-szerű” hibák jelentkeznek. A jó feltárást csak finomszemcsés dolomitoknál valósul meg, de itt a szemcsék szétesését „robbanás” és porzódás kíséri és „dolomit-habosodás” léphet fel. Ajánlott, hogy a keverékbe a dolomitot kis mennyiségű mészkő kíséretében vigyük be vagy a dolomitot hagyjuk el.

Újabb mérések szerint a keverék és a cserép egyidejű illetve egyhelyen való adagolása először gyorsítja, de később igen lassítja a homok feltárást. Előnyös dolog lenne az üvegcserepet (30–40%) később, más helyen a homok karbonátos feltárása után — a kemencébe adagolni.

Összefoglalva a nyersanyag keverékek alacsony hőigényű olvasztásának fontosabb kérdései, a homok polidiszperz szemcse problémája, a szoda és víz rendszer helyes alkalmazása, a porzódás, az összesülés a habzás csökkentése.

Ezek be nem tartása, mind a t_0 olvasztási időt meghosszabbítják, a hőigényt növelik. A következő fejezetben ezen problémák csökkentésére alkalmas nyersanyag összetétel rendszereket mutatjuk be.

Alacsonyabb hőmérsékleten olvadó, kisebb hőigényű keverékösszetételek

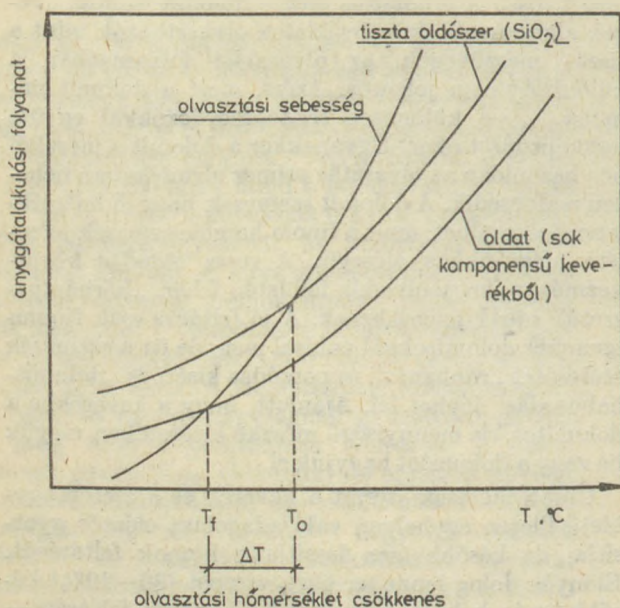
Az alacsonyabb hőmérsékletű és kisebb hőigényű nyersanyagkeverék olvasztásának és tisztulásának elvi feltételei a következők:

— Ismerni kell az olvasztás csökkentés lényegét (lásd. 7. ábrát), ugyanis több (multi) komponensű rendszer olvadása előnyös, mert az egyes alkotóknak kisebb lesz a kémiai potenciálja az olvadékban (oldatban) mint a tiszta állapotban (oldószerben), valamint az olvadék stabilabb és a kristályfázis keletkezésének veszélye kisebb.

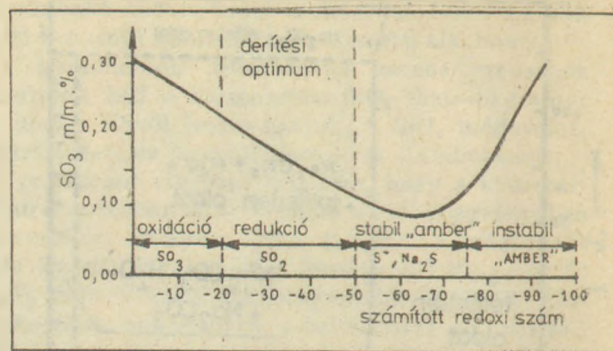
— Alkalmazni kell a mikroeutektikus elvet azt, hogy a keverék összetételben, a komponensek, az idegen nagy elektromos térerősségű anyagok számát minőségileg (nem mennyiségileg) fokozzuk, így nő az üvegek stabilitása (a kristályosodás valamint buborékoság reciprok értéke), a nyersanyagok keveréke kisebb hőigénnyel olvad.

— Az olvasztást és tisztulást elősegítő anyagokat (elsősorban szulfátok sík és öblösüvegekben, másodszorban nitrátok, arzenátok, fluoridok, foszfátok, kristályüvegekben, stb.) a nyersanyagkeverékbe optimális mennyiségben és számban adagoljuk.

— A szulfátok (Na_2SO_4 , BaSO_4 és CaSO_4) használatakor a keverék részecskéinek nedvesítése és fluiditása megnő az olvadékfázisban. Az olvasztási



7. ábra. Anyagátalakulás és olvasztási hőmérsékletcsökkenés elvi kapcsolata



8. ábra. SO_3 -tartalom és redoxi-szám alakulása

sebességet, valamint az olvadékban levő gázfázis eltávolítását gyorsítja. A szulfátok optimális mennyiségének (oldhatóságának) meghatározásánál fontos segítséget nyújt a redoxi-szám fogalmának bevezetése.

1. táblázat

Redoxi additív faktorok 2000 kg homokegységre vonatkozóan

1 kg mennyiségre vonatkoztatva	Tisztulást elősegítő anyagok	Additív faktorok
Oxidálók		
1	Nátrium-szulfát (Na_2SO_4)	+0,67
1	Gipsz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	+0,56
1	Anhidrit (CaSO_4)	+0,70
1	Barit (BaSO_4)	+0,40
1	Salétromsó (NaNO_3)	+0,32
1	Mangán-dioxid (MnO_2)	+1,09
1	Vas-oxid (Fe_2O_3)	+0,25
1	Vas-oxid (Fe_3O_4)	+0,19
1	Arzén-oxid (As_2O_3)	+0,93
Redukálók		
1	Szén (100 m/m % C)	-6,70
1	Koksz (80 m/m % C)	-5,70
1	Szén (65 m/m % C)	-4,36
1	Vas(II)szulfid (FeS)	-1,60
1	Pirit (FeS_2)	-1,20
1	Kromit (FeCrO_3)	-1,00
1	Folypát (CaF_2)	-0,10
1	Arzén-oxid (As_2O_3)	-0,93
1	Kohósalak	-0,073

A redoxi-szám a keverék, az olvasztás redoxi állapotára ad tájékoztatást. A keverékben minden oxidálható és redukálható komponensek úgynevezett redoxi faktorokat kapnak. Ezek a faktorok oxidálószerre pozitív, a redukálószerre negatív értékű tapasztalati adatok. (lásd. 1. táblázatot). A különböző színű üvegek SO_3 tartalmú oldhatósága a redoxi-szám függvényében az 8. ábrán látható. A redoxi-számnak az additív szabály szerinti számítása 2000 kg homok mennyiségre vonatkozik.

A redoxi-számok az ipari (A–D-ig) és kísérleti (E és F) nyersanyagkeverékekre 2. táblázatban közöltek szerint pozitív számok. A kapott adatok azt igazolják, hogy oxidáló körülmények között fehér átlátszó üvegek gyártására alkalmas nyersanyagkeverékekkel dolgozhatunk. Minél jobban nő a redoxi-szám annál jobban érvényesül a kis felületi feszültsége ré-

Nyersanyagkeverékek, összetételek és redoxi-számok

kg	A	B	C	D	E	F
Kvarchomok	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Szóda	766	699	560	698	1042	1042
Dolomit	302	—	302	460	—	795
Mészke	446	463	376	181	725	—
Földpát	363	151	107	—	—	—
Timföld	—	—	—	28	—	—
Calunit (kohósalak)	—	100	87	—	—	—
Földpátos homok	—	—	—	—	500	497
Na ₂ SO ₄	48	16	19	14	17	17
CaSO ₄	—	—	—	—	17	17
BaSO ₄	—	—	—	—	17	17
Vegyipari hulladék	—	—	—	—	35	35
Szén	3	—	—	—	—	—
Oxid összetétel (m/m %)						
SiO ₂	70,60	72,80	72,40	71,80	60,32	68,15
Al ₂ O ₃	2,00	1,75	1,20	1,80	1,80	1,80
Fe ₂ O ₃	0,08	0,05	0,05	0,07	0,08	0,12
CaO	10,57	9,83	11,60	8,40	10,90	6,80
MgO	2,21	0,68	2,50	3,60	0,40	4,40
Na ₂ O	13,36	14,68	11,60	14,10	16,40	16,40
K ₂ O	0,97	—	0,40	0,10	0,70	0,70
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,30	0,58
As ₂ O ₃	—	—	—	—	0,06	0,06
V ₂ O ₅	—	—	—	—	0,02	0,02
BaO	—	—	—	—	0,32	0,32
SO ₃	0,30	0,20	0,20	0,30	0,65	0,65
TiO ₂	—	0,02	0,08	—	—	—
oxidációs-szám	+ 26,88	+ 10,72	+ 12,73	+ 9,38	+ 30,09	+ 30,09
redukciós-szám	- 17,10	- 7,30	- 6,35	- 0,00	- 0,00	- 0,00
redoxi-szám	+ 9,78	+ 3,42	+ 4,38	+ 4,38	+ 30,09	+ 30,09

vén a szulfát nevesítő hatása valamint kristálygóc csökkentő képessége.

A vizsgált keverék összetételek esetében a hagyományos 7 komponenst 12-re növeltük. Na₂SO₄, CaSO₄, BaSO₄ és PFAS vegyipari melléktermék kombinációt alkalmaztunk. SO₂-ban kifejezve 0,65 m/m%, a PFAS mennyiség 0,4 m/m%. Hatásuk abban nyilvánul meg, hogy gőképzők és felhasználásuk során egész tömegük gázzá alakult (nitrátok, arzéntrioxid, szulfátok, halogenidek). A nagy buborékok a felületre jutva a habosodást megszüntetik és távoznak. A kis buborékok pedig az olvadékban újra oldódnak, reszorbeálódnak.

Olvasztásgyorsító anyagok, amelyek a viszkozitást csökkentik ezáltal megkönnyítik az olvadást és oldódást. A szulfátok bomlása PFAS kristály jelenlétében erőteljesebb, ami az As₂O₃ szerepével magyarázható. Ugyanis a tisztulást akkor tekintettük befejezettnek, ha az üveg egy bizonyos térfogatában levő buborékok térfogata nullával egyenlő. Ekkor az üveg „nyers” sűrűsége megegyezik a „tisztá” sűrűséggel. A „nyers” sűrűségen a buboréktartalmú üveg sűrűségét, míg a „tisztá sűrűségen a buborékmentes üveg sűrűségét értjük. Ha a tisztulás csak valamilyen stádiumban van, akkor a buboréktérfogat nem nulla, így a „nyers” sűrűség értéke kisebb a „tisztá” sűrűségnél, ami lehetővé teszi az üveg tisztulási stádiumának megállapítását. Az alkalmazott összefüggés:

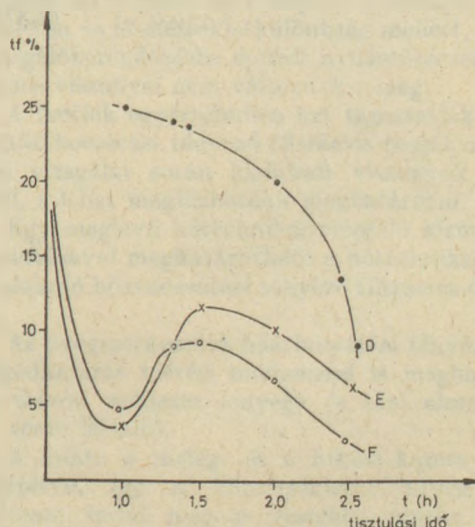
$$V_B = \frac{\varrho_V - \varrho_B}{\varrho_V} \cdot 100$$

ahol V_B — a buboréktérfogat (tf%)

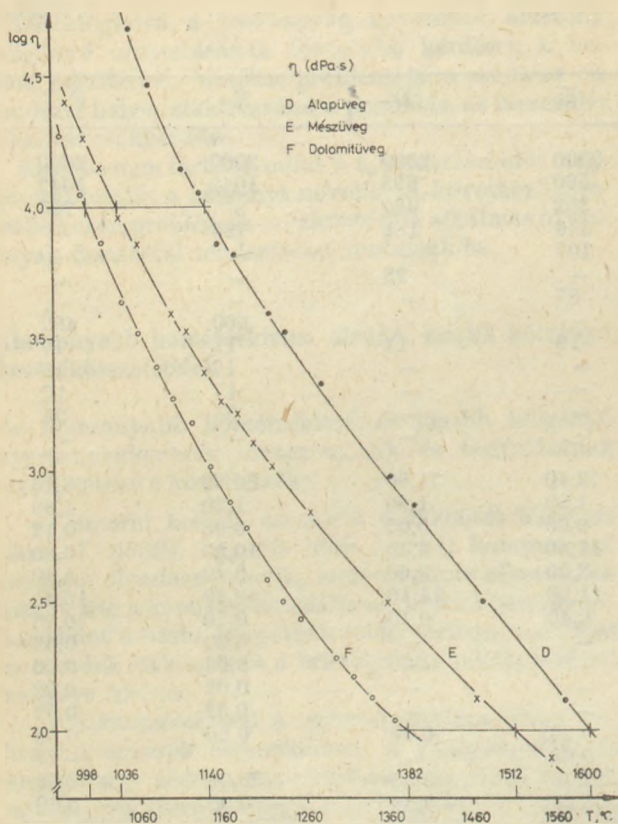
ϱ_V — a végső sűrűség (kgm⁻³ vagy g · cm³)

ϱ_B — a buborékos üveg sűrűsége (kg m⁻³ vagy g · cm⁻³)

A vizsgálat elvégzéséhez hagyományos 7 összetevőjű öblösüveget (D) és két 12 összetevős rendszerű mész (E) valamint dolomit alapú (F) üvegeket vizs-



9. ábra. Vizsgált üvegek buboréktartalma (tf%) és a tisztulási idő



10. ábra. Vizsgált üvegek viszkozitása, a fix viszkozitáshoz tartozó hőmérsékletek alakulása

gáltunk. A legjobban tisztult üveg a dolomitos alapú sok alkotós üveg volt (9. ábra).

A három üveg viszkozitás és hőmérsékletfüggés görbéit is kimértük. A vizsgált kísérleti üvegek esetében, ha a hagyományosan alkalmazott öblösüveghez viszonyítjuk a $\log \eta = 2$ -höz, valamint a $\log \eta = 4$ -hez tartozó hőmérsékletekre (és hőmérsékletesésre %-ban) az alábbi eredményeket kapjuk (10. ábra):

	D üveg	E üveg	F üveg
$\log \eta = 2$	1600 °C	1512 °C (5,5%)	1382 °C (7,37%)

$\log \eta = 4$	1140 °C	1036 °C (9,12%)	998 °C (12,46%)
-----------------	---------	--------------------	--------------------

Végeredményképpen azt a következtetést vontuk le, hogy az összetétel variálásával, a komponensek számának növelésével lényegesen kisebb olvasztási hőmérséklettel, sok mikroeutektikummal rendelkező üvegeket lehet előállítani, amelynek lényege:

- az RO komponenseknek, az R_2O komponenseknek viszonyított arányának és számának valamint
- az a) csoporton belüli és a SiO_2 közötti arány megváltoztatása.

IRODALOM

- [1] Goerk, H.: XI. Internacional Congress on Glass (ICG) Praha (1972) I. Vol. 40.
- [2] Carta, M.: Riv. della Staz. Sper. Vetro 5 (1979) 62.
- [3] Frischet, F., Hennicke, G. H., Walter, H.: Glas-techn. Ber. 50 (1977) 35.
- [4] Varjú, Gy.: Építőanyag 26, (1974) 405.
- [5] Mátyás, E.: XII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia, Budapest 1977, I. kötet 1049.
- [6] Gebhard, F., Arnolds, J. L., Klinger, O. E.: Glas-techn. Ber. 56 (1983) 197.
- [7] Volf, M.: Chemie skla, SNTL, Praha 1978.
- [8] Sosmann, R. B.: The Phases of Silica Rutgers University Press, New Jersey 1965.
- [9] Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 18., 459. 1960.
- [10] Williams, H. P.: Glas-techn. Ber. 53 (1980) 189.
- [11] Kocsis G.: Szilikáttéchnika 4 (1976) 91.

Кочис, Г.: Смеси шихты с низкой тепловой потребностью для производства торгового известково-щелочного стекла

Kocsis Géza.: Mischungszusammensetzungen mit niedrigem Wärmebedarf für kommerziellen Kalk-Alkali-Gläser

Kocsis, Géza.: Low-Heat Glass Batches for Commercial Alkali-Lime Glasses

Építészeti üvegszerkezetek vizsgálata az energiatakarékosság szempontjából

VÁRFALVI JÁNOS

Budapesti Műszaki Egyetem

Az építészeti üvegszerkezeteken kialakuló energia-transzport jelentős szerepet játszik az épületek hőháztartásában. Ezen energiátanszport továbbá azért is bír különös jelentőséggel, mert a belső tér és a külső környezet közötti hőáramlás egyik legösszettebb formájában éppen az üvegszerkezeteken keresztül jelentkezik.

A sugárzásos hőcsere mellett transzmissziós és filtrációs energiátanszport is kialakul, s mindez olyan geometriai és anyag elrendezés mellett, hogy a jellemző hőmérsékletmező a hely-koordináta két, esetleg három irányában is változik.

A fentiekben körvonalazott komplex és bonyolult hőátbocsátási folyamat teljesítményének leírására egy igen egyszerű, — minden vonatkozásban csak az egydimenziós hőcsere folyamatot jellemző — paramétert, a hőátbocsátási tényezőt használják.

Érdekes tényként figyelhető meg, hogy a különböző hőcsere komponensek (üvegen kialakuló transzmisszió, a keretszerkezeten kialakuló transzmisszió, filtráció) intenzitása különböző szakmák, illetve ipari hátterek fejlesztési tevékenységével állnak összefüggésben.

Mivel a hőátbocsátási tényező számszerű értéke integrálva tartalmazza az egyes hőveszteség komponenseket, nem állapítható meg, hogy a szóban forgó hőátbocsátási tényező értékének kialakításában az egyes összetevők milyen mértékben vesznek részt.

Az egyes komponensek ismerete viszont lényeges kérdés, mivel a hőátbocsátási tényező egy adott értékű javításához szükséges fejlesztési munka különböző ipari bázisokon más-más anyagi háttérrel bír, nem beszélve arról a tényről, hogy más, szükséges fejlesztési tevékenység realizálását is befolyásolhatja.

Nem igényel tehát különösebb magyarázatot, hogy az energiatakarékossággal kapcsolatos fejlesztésnél igen lényeges lehet, hogy egy adott megtakarítás elérése milyen fejlesztési ráfordítások adódnak, és azok melyik ipari szférában realizálódnak.

Ahhoz tehát, hogy mind műszakilag, mind a fejlesztési ráfordítások megítélése szempontjából az üvegszerkezetek hővesztesége az eddigieknél pontosabban számszerűsíthető legyen, célszerű az üvegszerkezetekhez kapcsolódó egyes hőveszteség komponenseket szétválasztani.

Az üvegszerkezetek hőátbocsátási tényezőjének egyik alapvető komponense a filtrációból adódó hőátbocsátási növekmény, amely az üvegszerkezet hőátbocsátási tényezőjével együtt adja az eredő hőátbocsátási tényezőt.

$$k_e = k_{\text{üsz}} + k_f \quad [\text{W/m}^2\text{K}] \quad (1)$$

ahol: k_e $[\text{W/m}^2\text{K}]$ az üvegszerkezet eredő hőátbocsátási tényezője

$k_{\text{üsz}}$ $[\text{W/m}^2\text{K}]$ az üvegszerkezet transzmissziós hőátbocsátási tényezője

k_f $[\text{W/m}^2\text{K}]$ a filtrációból adódó, az üvegszerkezet felületére vetített hőátbocsátási tényező növekménye

A „ k_f ” értéke az alábbi egyszerű összefüggéssel határozható meg:

$$k_f = \frac{c \cdot m \cdot l_R}{F} \quad (2)$$

ahol: c $[\text{Ws/kgK}]$ a levegő fajhője

m $[\text{kg/sm}]$ fajlagos tömegáram

l_R $[\text{m}]$ réshossz

F $[\text{m}^2]$ az üvegszerkezet felülete

Mivel egy fejlesztett üvegszerkezet, pl. egy ablak-szerkezet légáteresztését általában laboratóriumokban mérésel meghatározzák, így rendelkezésre áll a nyomáskülönbség függvényében a légáteresztés alakulása, amely azt is jelenti, hogy a nyomáskülönbség függvényében a (2) összefüggés segítségével a „ k_f ” értékei meghatározhatók.

A gyakorlatban azonban két, az egyszerű megoldást nehezítő tényezővel is számolnunk kell.

— A hőtechnikai vizsgálatok során — amikor az ablak hőátbocsátási tényezője kerül meghatározásra — általában nem képezi a vizsgálatok tárgyát a minta két oldalán kialakuló nyomásviszonyok elemzése, így nem ismert pontosan a filtrációt létrehozó nyomáskülönbség sem.

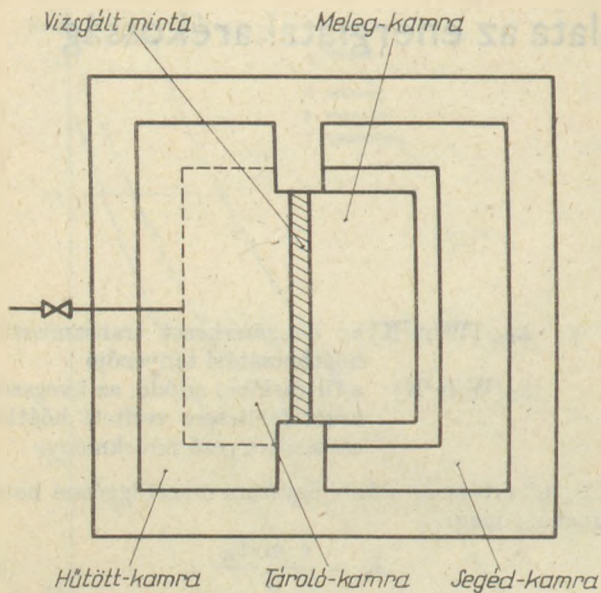
— Ha a fentiek elemzésének elvégzésére is sor kerülne, még mindig megkérdőjelezhető, hogy a légáteresztési vizsgálatokhoz képest alacsonyabb hőmérsékleten és hőmérsékletkülönbség mellett, egy másik vizsgálóberendezésbe épített nyílászáró-szerkezet filtrációs viszonyai nem változnak-e meg.

A fentiek egyértelműen azt támasztják alá, hogy a hőátbocsátási tényező filtrációs tagját a hőtechnikai vizsgálat során kialakult viszonyok közepette kell, s lehet megbízhatóan meghatározni.

Egy meglevő hőtechnikai-vizsgáló kismértékű átalakításával meghatározható a hőtechnikai méréskor kialakuló hőátbocsátási tényező filtrációs összetevője is.

Az üvegszerkezetek hőátbocsátási tényezője az ún. segédkamrás mérési módszerrel is meghatározható. A mérési módszer lényege és elvi elrendezése az 1. ábrán látható.

A minta a meleg- és a hűtött-kamra közé van beépítve, így a hőmérsékletkülönbség hatására hőáram indul meg a vizsgált mintán keresztül. A meleg-kamrát a segéd-kamra hőmérsékletével azonos értéken tartják, így a meleg-kamra hővesztesége a mintán áthaladó hőmennyiséggel vehető azonosnak.



1. ábra. Mérési módszer elvi relrendezése

A stacioner állapot beállása után a mért hőmérsékletek ismeretében a minta hőátbocsátása meghatározható.

Ha a hűtő-kamrában egy ismert térfogatú nem hőszigetelt — a következőkben tároló-kamrának nevezett — teret hermetikusan a vizsgált mintához csatlakoztatunk, akkor abban túlnyomást létrehozva a tároló-kamra a vizsgált mintán, mint ellenálláson keresztül kisül. A kisülés folyamatát reprezentáló nyomáskülönbség időbeli alakulását megmérve a minta légáteresztése adott mérési szituációban meghatározható, amelyből (2) összefüggéssel a hőátbocsátási tényező is egyszerűen számítható. Természetesen hasonló megfontolások alapján a megfelelően tömített meleg-kamrát is felhasználhatjuk tároló-kamrának. Ebben az esetben a kamra töltődését és nem a kisülését reprezentálja a nyomáskülönbség időbeli alakulása.

Igen kicsiny, differenciális időtartam alatt a tároló-kamrából a vizsgált minta ellenállásán átáramló differenciális levegőmennyiség az alábbi módon írható:

$$dM = \frac{\Delta p}{R_f} l_R d\tau \quad (3)$$

ahol: M [kg] átáramló levegő tömege
 Δp [Pa] nyomáskülönbség
 l_R [m] a légáteresztésben szerepet játszó réshossz
 τ [s] idő
 $R_f \frac{[Pa \cdot m \cdot s]}{kg}$ légáteresztési ellenállás
 $\frac{\Delta p}{R_f} = m$ [kg/m s] fajlagos légtömegáram

Az általános gáztörvény felhasználásával a tároló-kamrában levő tömeg megváltozása felírható:

$$dM = \frac{V_T}{RT} dp \quad (4)$$

ahol: V_T [m³] a tároló-kamra térfogata
 R [Nm/kgK] gázállandó
 T [K] vizsgálati hőmérséklet

Bevezetve a „ p ” változó helyett a „ Δp ” változót, s figyelembe véve, hogy a „ Δp ” a folyamat alatt csökken, tehát megváltozása negatív, a (4) összefüggés a következőképpen alakul:

$$dM = - \frac{V_T}{RT} d\Delta p \quad (5)$$

A (3) és (5) differenciálegyenletekből álló egyenletrendszer egyszerűen megoldható:

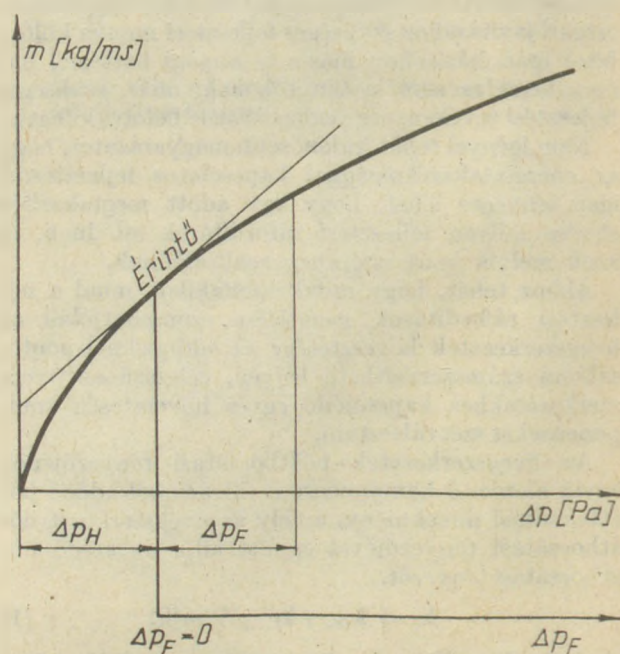
$$p = \Delta p_0 \exp \left(- \frac{RT l_R}{R_f V_t} \tau \right) \quad (6)$$

ahol: Δp_0 [Pa] a minta két oldalán levő nyomáskülönbség a kisítés, illetve feltöltés kezdetének pillanatában ($\tau = 0$)

A (6) összefüggés gyakorlati használatához a következőket kell szem előtt tartani.

A gyakorlatban az „ R_f ” értéke nem állandó, hiszen gondoljunk csak a nyílászárók nyomáskülönbség függvényében meghatározott légáteresztésére, (2. ábra) amely görbének változó meredeksége, illetve annak reciproka jelenti az általunk használt „ R_f ” filtrációs ellenállás értékét. Esetünkben azonban a fentiek nem okoznak problémát, mivel a kisülési folyamatot csak a kezdeti időpillanatban vizsgáljuk.

A 2. ábrán látható, hogy a hőtechnikai mérés során a „ Δp_H ” nyomáskülönbség alakul ki. A filtrációs mérést a „ Δp_F ” nyomáskülönbség eredményezi, tehát az a „ Δp_H ” értékre van szuperponálva. A „ Δp_H ” értékénél van a filtrációs nyomáskülönbség zérus pontja. Ebben a pontban kialakuló érintő a gyakorlatban jól jellemzi a hőtechnikai nyomásintervallum-



2. ábra. Nyílászárók légáteresztése

hoz tartozó érintőt, vagyis a hőtechnikai méréshez tartozó „ R_f ” filtrációs ellenállás értékét. A kisülési folyamat során felvett $\Delta p = f(\tau)$ függvény $\tau = 0$ pontban húzott érintőjének és a vízszintes idő tengely metszésének pontja a folyamat „ T_1 ” időállandóját adja, amely a (6) összefüggés alapján a következővel egyenlő:

$$T_1 = \frac{R_f V_T}{RT_1 R_f} \quad (7)$$

A fenti összefüggésből az „ R_f ” értéke meghatározható. Az „ R_f ” ismeretében a hőtechnikai méréshez tartozó fajlagos tömegáram is számítható,

$$m = \Delta p_H / R_f$$

s így a (2) összefüggés segítségével a hőtechnikai mérés körülményei között fennálló filtrációs hőátbocsátási tényező számértéke a mért értékből leválasztható.

Az (1) összefüggésben szereplő „ k_{0sz} ” értéke tartalmazza az üvegszerkezetet rögzítő keretszerkezet és magának az üvegnek a hőátbocsátását is. Tekintettel

arra, hogy az üveg hőátbocsátási tényezője egyszerűen meghatározható, esetleg az üvegnek az üvegszerkezeti funkcióra történő fejlesztése során meg is határozták, a „ k_{0sz} ” értéke a felületek arányának figyelembevételével az üveg- és keretszerkezet hőátbocsátási tényezőjére formálisan szétbontható.

Valamely, energiatakarékossági szempontból történő üvegszerkezet fejlesztésénél az előzőekben ismertetett eredő hőátbocsátási tényező komponensekre történő bontása jó alapot szolgálhat újabb fejlesztési irányok kijelölésére, és elősegíti az üvegszerkezeteken kialakuló energiavesztés pontosabb értékelését.

Варфалов, Я.: Испытание структур строительных стекол с точки зрения экономии энергии

Várfalvi, János: Untersuchung der bautechnischen Glasstrukturen hinsichtlich der Energieersparung

Várfalvi, János: Examination of Architectural Glass Structures from the Point of Energy Saving

Egyesületi élet

„Agyagelőkészítés a téglagyárakban”

1984. május 28–29-én Balatonszárszón a Téglá és Cserépipari Tröszt Oktatási és Üdülési Központjában kétnapos szakmai szeminárium megrendezésére került sor a Szilikátipari Tudományos Egyesület Dúrvakerámiai Szakosztálya Kaposvári Csoportja részéről.

Dr. Kakasy Gyula szakosztály elnök köszöntője után Szerecz László a Somogy-Zala megyei Téglaiipari Vállalat műszaki igazgató helyettese megtartotta megnyitó előadását.

Ebben ismertette a Somogy-Zala megyei Téglaiipari Vállalat agyagbányáinak helyzetét és rövid történelmi áttekintést adott a két megye téglaiipari múltjáról.

Ezt követően az előadások a következő sorrendben hangzottak el:

1. *Téma:* Kutatás és nyersanyaggyártás

Előadó: Rege Csaba bányaföldtani osztályvezető TCST

Előadása során a gyakorlati életben hasznosítható szakmai anyagot adott át a hallgatóságnak.

2. *Téma:* Bányatelek-fektetés

Előadó: Keserü Attila bányaműszaki előadó Somogy-Zala megyei Téglaiipari Vállalat

A hatályos rendeleteket, az intézkedések módját ismertette.

3. *Téma:* Kimerült agyagbányák tájrendezése, újrahasznosításra alkalmassá tétele

Előadó: Dr. Badinszky Péter szakosztályvezető ÉVM Ágazati Földtani Szolgálat

Az építőanyagipar évente mintegy 100 millió tonna nyersanyagot termel ki. A bányák egy részét mezőgazdasági hasznosításra visszadják, másik hányadát veszélyes hulladékok tárolására teszik alkalmassá.

4. *Téma:* Agyagmégmunkálás és minőség kapcsolata, laboratóriumi vizsgálatok

Előadó: Balláné Dr. Csáky Ida Téglá és Cserépipari Tröszt

Rámutatott előadásában az optimális nedvességtartalom meghatározásának gazdasági és technológiai előnyeire.

5. *Téma:* Agyagbányák homogenitásának vizsgálata

Előadó: Mattyasovszky Zs. Tamás tudományos munkatárs SZIKKTI

Taglalta, hogy mennyiben segíti az üzemeltetők munkáját a bányaföldtani jelentések beható tanulmányozása.

6. *Téma:* Termikus vizsgálatok jelentősége a téglagyagok minősítésében

Előadó: Dr. Bálint Pál tudományos osztályvezető helyettes SZIKKTI

Vizsgálati módszereket és vizsgálati eredmények kiértékelését ismertetete. Előadása laboratóriumi körülményre vonatkozott.

7. *Téma:* Gyors (zuhanó) hűtési kísérletek szénbekeveréssel üzemeltetett alagútkemencék-nél

Előadó: Németh Miklós igazgató helyettes Pollach Mihály Műszaki Főiskola

Gyakorlati tapasztalatokat ismertett a ma is üzemelő alagútkemencéről. Számításai és mérései szerint a gyorshűtés 1049 Mj/h energiamegtakarítást eredményezett.

8. *Téma:* Porszéntüzelés olajtüzelés helyett

Előadó: Dr. Skvorecz Tibor tudományos csoportvezető SZIKKTI

A témakörben Kisbénen kívánnak üzemi kísérletet végezni.

9. *Téma:* Olajpala téglaiipari felhasználási lehetőségének vizsgálata.

Előadó: Kutassy László tudományos munkatárs SZIKKTI

Hampukné Boda Anikó

Üvegipari kemencék energiatakarékos üzemeltetési lehetőségei*

MIKÓ JÓZSEF

Nehézipari Műszaki Egyetem, Tüzeléstani Tanszék, Miskolc

A célkitűzés, hogy az Üvegipari Művek regeneratív levegőelőmelegítéssel dolgozó olvasztókemencéire vonatkozó vizsgálatok, és a kemencéket üzemeltető szakemberekkel folytatott konzultációk tapasztalatai, valamint a szakirodalom alapján rámutassunk azokra a lehetőségekre, amelyek a munkatérben végbemenő hőátadás, a falazati hőveszteségek csökkentése és a regenerátorokban történő levegőelőmelegítés javítását szolgálják.

Bevezetés

Az üvegipari termékek előállításának energiaigényét 70–75%-ban az olvasztókemencében történő felhasználás képezi. Az üvegolvasztás hőszükségletének csökkentését különösen fontosá teszi az a tény, hogy az elmúlt alig több mint 10 év alatt az olvasztókemencék fűtésére használt szénhidrogén tüzelőanyagok ára mintegy ötszörösére növekedett. Ugyanakkor az olvasztási folyamatok intenzitásának növekedésével a tüzelőanyagok felhasználása a nagyobb igénybevételnek jobban megfelelő, az olvasztáskor fellépő termokémiai és eróziós hatásokkal szemben ellenállóbb, speciális termékek irányába tolódott el. Ez a tény a kb. 2,5-szeres tüzelőanyag áremelkedés hatását méginkább fokozta.

Az üvegolvasztás rentabilitásának fenntartása alapvető feladattá emeli az üvegolvasztásnál az energia- és tüzelőanyagfelhasználás csökkentését, természetesen a megfelelő termékmennyiség és minőség biztosítása mellett.

1. Az üvegolvasztó kemence üzemeltetésének energetikai vizsgálata

Az olvasztótér egyszerűsített hőmérlegének bevételi tételei közül a tüzelőanyag kémiai hője (Q_{Fe}) és az előmelegített égéslevegő entalpiája ($Q_{fiz, lev}$), a kiadási tételek közül pedig az üveg képződése és felmelegedése során az üvegolvadékban realizálódó hasznos hőmennyiség (Q_h), füstgáz (Q_{fust}) és a falazati (Q_{fal}) veszteségek jelentik a meghatározó értéket. Figyelembe véve, hogy a betétanyag számára realizálódó hasznos hőmennyiség az összes bevitt hő és a veszteségek különbsége, így a kemence olvasztótérére felírt hőtani hatásfok:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{Q_{fust} + Q_{fal}}{Q_{Fe} + Q_{fiz, lev}}$$

Nyilvánvalóan az olvasztótér hatásfoka akkor növekszik, ha a mínusz jel utáni tört értéke csökken. Vizsgáljuk meg, milyen intézkedésekkel lehet ezt a célt elérni.

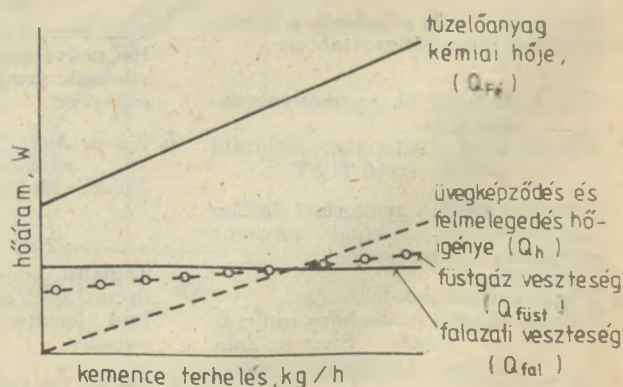
A tüzelőanyagfelhasználás egyszerűsített sémájából (1. ábra) [1] jól érzékelhető, hogy egy kemencénél az olvasztótér adott hőmérsékleti szintje mellett a falazati hőveszteség nagysága csaknem változatlan. Következésképpen a fajlagos hőfelhasználás és ennek megfelelően az olvasztótér hatásfoka nagymértékben függ a termelési kapacitás kihasználásának mértékétől és egyenletességétől. Ennek kapcsán szükséges rámutatni a különböző okok miatti termelés kieséseknek a fajlagos hőfelhasználás ugrásszerű megnövekedését kiváltó hatására, és az ezek elkerülését célzó intézkedések jelentőségére.

A Q_h hasznos hőmennyiség egy adott üvegre állandó. Értéke az [2] irodalom szerint 1,886–2,514 MJ/kg üveg között van, a [3] irodalom szerint a palacküveg-olvasztás elméleti hőigénye 2,077 MJ/kg üveg. Ezzel szemben a tüzelőanyag által a kemencébe bevitt hőmennyiség 5,447 és 14,665 MJ/kg üveg között van az olvasztás feltételeitől függően [2]. Következésképpen a hatásfok növelése

- a kemence munkatérben a hőátadás javítása és a fűtgázveszteség csökkentése,
- a falazati veszteség csökkentése és
- a levegőelőmelegítés fokozása útján lehetséges.

1.1. A hőátadás javítása a kemence munkatérben

A munkatérben a lángból (égéstermékekből) az üvegolvadék felé történő hőátadás akkor lesz nagyobb, ha adott üveghőmérséklet mellett a láng hőmérséklete növekszik, s a láng világítóképesége, illetve emissziós tényezője, a lángban képződő koromrészecskék, illetve a CO_2 és H_2O részarány növekedése folytán növekszik, illetve a konvektív hőátadási tényező értéke a láng mozgási energiája révén növekszik.



1. ábra. A tüzelőanyagfelhasználás egyszerűsített sémája

* A VIII. Üvegipari Napok-on elhangzott előadás.

A felsorolt feltételek megvalósításához az alábbi gyakorlati intézkedések vehetők számításba:

- Az égő megválasztása és a falazott égő (füstgáz-elvezető)-nyílások optimális méreteinek kialakítása. Anélkül, hogy a kérdés részleteibe mélyednénk, fel kell hívni a figyelmet arra, hogy kereszt-tüzelésű regeneratív kemencéknél nagy gondot kell fordítani a füstgázokkal elragadott keveréki-hordás csökkentésére, ezért inkább a láng emisszióképességének növelése, mint a konvektív hőátadási tényező növelése ajánlható. Igen fontos, hogy a tüzelőanyag elége a munkatérben befejeződjön. Mivel a földgáz lánghatára szemmel nem állapítható meg, feltétlenül szükséges a munkatér elhagyó füstgáz elemzése útján meggyőződni az elége tökéletességéről.
- Kíváncos, hogy az adott kemenceszakaszban szükséges, lehető legkisebb levegőtényezővel történjen a tüzelőanyag elége, mert ebben az esetben a legnagyobb a láng hőmérséklete és emissziója.
- Az oxigén felhasználása a tüzelőanyag elégetéséhez, mely az alábbi fontosabb változásokat okozza:
 - csökken az égéstermékek mennyisége,
 - növekszik az égés hőmérséklete,
 - a kiégés sebessége növekszik, s a láng hossza rövidül.

Ezek eredményeként, azonos üveghőmérséklet mellett a ΔT növekedése miatt javul a hőátadás. A füstgázban a nitrogénmennyiség csökkenése folytán nő a CO_2 és H_2O -koncentráció, ezáltal a láng emissziója. A kisebb füstgáz mennyiség következményeként csökken a füstgázzal elvitt hőmennyiség. Mindezek eredményeként javul a tüzelési hatásfok.

Az oxigénfelhasználás eredményes eszköz az elhasznált kemencéknél, amikor a levegőelőmelegítés lecsökken és a huzat sem kielégítő. Ilyenkor a levegő oxigénnel való dúsítása kompenzálja a levegő-hőtartalom csökkenéséből adódó hőmérséklet-csökkenést, illetve a kisebb füstgáz mennyiség révén lehetővé teszi a füstgáz áthaladását a regenerátorok csökkent szelvényein, ezáltal elkerülhetők a kemencénél a kilángolások.

A gyakorlati tapasztalat [4] és elméleti következtetések szerint az égéslevegő 25% oxigéntartalmának megfelelő oxigénadagolás már kedvező eredményekkel jár.

1.2. A falazaton át a környezetbe jutó hőveszteség csökkentése

A falazati veszteség csökkentése a kemence egyes falrészein távozó hőmennyiség csökkentésével érhető el. A [3] irodalom szerint a kemence hőveszteségeinek 50%-a füstgázveszteség, 50%-a falveszteség. Az utóbbi megoszlása az egyes falrészekben a következő: a regenerátoroknál 15%, az olvasztókád oldalfalain 12%, az olvasztókád fürdő feletti oldalfalain 12%, a kemence boltozatán 5%, a kád fenekén 4,5%, egyéb 1,5%.

Ha elfogadjuk, hogy az öblösüveg-olvasztás elméleti hőigénye 2 MJ/kg, az olvasztáshoz felhasznált, a tüzelőanyaggal bevitt hő 10 MJ/kg, akkor a falazati

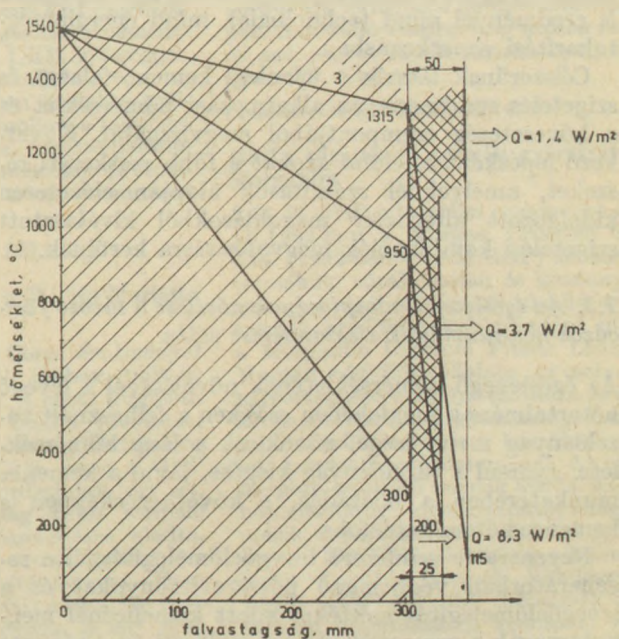
veszteség kb. 4 MJ/kg üveg értéket jelent, s ez az érték a falazat szigetelésével befolyásolható.

A kemence szigetelésével elérhető előnyök:

- azonos kemenceteljesítménynél tüzelőanyag-megtakarítás érhető el, mert az üvegfürdőben a mélység szerinti hőmérsékletesés kisebb lesz, így a fürdőfelszín és a munkatér hőmérséklete csökkenthető;
- az üvegfürdő felülete és a fenék közelében elhelyezkedő üvegrészek közötti kisebb hőmérsékletkülönbség révén lehetővé válik a felső üvegrészek hőmérsékletének csökkentése, ami kisebb mértékű tűzállóanyag-korróziót okoz, és csökken a tűzállóanyag üvegbe kerülése;
- a tüzelőanyag-felhasználás csökkenésével csökken a füstgáz által okozott hőveszteség és környezeti szennyezés;
- változatlan tüzelőanyag-felhasználás mellett növelhető a termelés;
- a falazat külső hőmérsékletének csökkentésével a kemence körül javulnak a munkakörülmények.

Hátrányként jelentkezik, hogy a szigeteléssel növekszik a kemencefalazat vastagsága, a belső falréteg hőterhelése nő, ami esetleg rövidebb kemence-élettartamhoz vezet.

Röviden érdemes megvizsgálni a szigetelésnek egy kemencefalazati elemre gyakorolt hatását. Példaként válasszunk egy 305 mm vastag króm-magnezit boltozatot, amelynél 1540 °C belső hőmérséklet mellett a külső falhőmérséklet 310 °C, és 8,3 W/m² hőveszteség adódik [5]. 25 mm-es szigetelőanyag hozzáépítés esetén azonos belső hőmérsékletnél a falrétegek közötti hőmérséklet 950 °C, a külső falhőmérséklet 200 °C, a hőveszteség pedig 3,7 W/m². 50 mm-es szigetelő-



2. ábra. A tűzállóanyagban kialakuló hőmérsékletesés szemléltetése

1 – szigetelés nélkül 2 – 25 mm-es szigetelésnél 3 – 50 mm-es szigetelésnél

réteg alkalmazásakor a falrétegek közötti hőmérséklet $1315\text{ }^{\circ}\text{C}$, a külső falhőmérséklet $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, a hőveszteség $1,4\text{ W/m}^2$. A felsorolt adatokból kiolvasható a szigetelés révén elérhető falazati hőveszteség csökkenésének mértéke. Ez igen jelentős érték, azonban nagy figyelmet kíván a beépített eredeti tűzállóanyagban a szigetelés hatására kialakuló hőmérsékletgradiens nagysága, amelyet a 2. ábra mutat. A szigetelés mértékének növekedésével a hőmérséklet $4\text{ }^{\circ}\text{C/mm}$ értékről (1. vonal), a 25 mm-es szigeteléssel kb. $2\text{ }^{\circ}\text{C/mm}$ -re (2. vonal), az 50 mm-es szigeteléssel pedig $0,75\text{ }^{\circ}\text{C/mm}$ -re (3. vonal) változik. Következésképpen az $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet izotermája a belső falfelületről szigetelés nélkül 35 mm, 25 mm-es szigetelésnél 70 mm, 50 mm-es szigetelésnél pedig mintegy 200 mm távolságban alakul ki.

Ebből következik, hogy a munkatérben a falazatra jutó olvadékrészecskék egyes alkotói migráció, ill. diffúzió folytán a falazat lényegesen vastagabb rétegeibe hatolnak be és képezhetnek kis olvadáspontú entektikumot, ami a falazat gyorsabb tönkremenetelét okozza. Gyakorlati léptékű kísérleteknél bebizonyosodott, hogy pl. egy boltozat addig üzembiztos, amíg az egyes téglák vastagságának kevesebb mint 50%-a éri el a terhelés alatti lágyulás hőmérsékletét [5]. Következésképpen feltétlenül ismerni kell azokat a hőmérsékleti értékeket, amelyek a szigetelés folytán az egyes falrétegek között kialakulnak.

A szigetelés tehát megnöveli az alkalmazás hőmérsékletét, ezért nagyon fontos, hogy a beépített tűzállóanyag és a közvetlenül hozzáépített rétegek ezen a nagy hőmérsékleten megfelelő szilárdsággal rendelkezzenek. Ennek megfelelően célszerű többretegű szigetelési kombinációt kialakítani.

A hőszigetelés-kombinációk kidolgozását és számítását természetesen a kemence azonos szerkezetű és azonos hőterhelésű részeire külön-külön kell elvégezni.

A hazai üzemekben már történtek lépések a kemencefal egyes elemeinek szigetelésére, ennek vannak is eredményei mind technológiai, mind energiamegtakarítási vonatkozásban.

Célszerűnek látszik a jelenlegi kemencefalazat és szigetelés rendszerét az alkalmazási hőmérséklet és a hőveszteség szempontjából megvizsgálni. Következő lépésként kijelölni azokat a főbb szerkezeti részeket, amelyeknél számítások alapján előzetesen kidolgozott alternatív megoldásokból kiválasztott szigetelési kombinációk megvalósításra kerülnek.

1.3. Az égéslevegő entalpiájának növelése a távozó füstgázok hőtartalmának visszanyerése útján

Az égéslevegő hőmérsékletének növelésével a levegő hőtartalmának megfelelően csökken a felhasznált tüzelőanyag mennyisége, növekszik a láng hőmérséklete, gyorsul a tüzelőanyag kiégése, javul a kemence munkatérében a hőátadás, s következőképpen a kemence hőtani hatásfoka.

Regeneratív rendszerű levegőelőmelegítésnél a regenerátorban végbemenő hőcsereviszonyokat és a levegőelőmelegítés mértékét adott kemencénél meghatározzák a regenerátorkamra méretei, a beépített rácségla tömege, a rácségla formája, a rácsrakás módja és ezáltal a csatornaméret nagysága, valamint az üzemeltetés feltételei.

A helyesen méretezett regenerátorkamra nagysága 1 m^2 olvasztófelületre [6] $3,1\text{--}4,5\text{ m}^3$. Hazai kemencéknél ez az érték $1,5\text{--}2,4\text{ m}^3/\text{m}^2$ között van, tehát lényegesen elmarad az irodalomban ajánlott értéktől. A regenerátorkamra nagysága, különösen a régebbi üzemekben adott, annak növelésére igen korlátozottak a lehetőségek. Indokolt azonban megvizsgálni, milyen lehetőség van a kamratér fogat növelésére, esetleg szekunder kamra megépítésére.

Az egységnyi kamratér fogatra vonatkozó hőcserefelület szokásos értéke $8\text{--}17,5\text{ m}^2/\text{m}^3$, a hazai kemencéknél ez $8,5\text{--}11,3\text{ m}^2/\text{m}^3$ között van. Ennek értékét meghatározzák az üzemek adottságai, mert a füstgáz nagyobb porterhelése nyilvánvalóan nagyobb rácsnyílást kíván, ami a fajlagos fűtőfelület csökkenését eredményezi. Adott rácsnyílás mellett a fajlagos fűtőfelület nagyságát befolyásolja továbbá, a rácsrakás módja és az alkalmazott téglák méretei, főképpen vastagsága.

A szerkezeti kialakításon kívül a regenerátorban történő levegőelőmelegítést nagymértékben befolyásolják a kemencében létrejövő tüzelési és technológiai viszonyok. Az üzemeltetés során a regenerátor tűzállóanyagaira a következő tényezők hatnak [7]:

- nagy hőmérséklet,
- hőingadozás,
- a kemencéből a füstgázokkal elvitt keverékrészecskék,
- a tüzelőanyag égéstermékei és a keverékből származó illóanyagok,
- mechanikai terhelés.

Ezek a tényezők a regenerátor különböző magassági zónáiban beépített tűzállóanyagokra különböző mértékben, de integrálódva együttesen fejtik ki hatásukat.

A legfelső téglasorban kicsi a mechanikai terhelés, a hőmérséklet okozta igénybevétel ($\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) és a füstgázok által elragadott keverék korróziója itt hat a legintenzívebben. Hazai üzeinkben a regenerátorok tönkremenetelét főképpen a felső rácssorok korróziója és eltömődése váltja ki.

Az elhasználódás oka és mechanizmusa nagy valószínűséggel a következő:

Az olvasztókemence munkatéréből — főleg a keverékadagoláshoz közeli részekből — a füstgáz jelentős mennyiségű port ragad magával és annak egy része a regenerátor-rács felső részein lerakódik. Az itt uralkodó hőmérsékleten a keverék viszkózus olvadékcseppek alakjában jut a tűzállóanyag felületére. A lerakódott részek fő alkotói — az SiO_2 és a CaO — a tűzállóanyag belsejébe, a tűzállóanyagból az MgO pedig a lerakódott anyagba diffundálnak [7, 8]. Ennek folyamata az ún. „szilikát újraképződés”-ben valósul meg, melynek során mervinit (C_3MS_2) monticsellit (CMS) és forszterit (M_2S) keletkezik. Ezek a szilikátok csökkentik a téglák melegsilárdságát, a felső sorokban lágyulást, repedést okoznak és hozzájárulnak a rácsnyílások eltömődéséhez. Ennek a mechanizmusnak a valószínűségét támasztják alá 1982-ben az NME Tüzeléstani Tanszékén egy diplomaterv keretében a sajószentpéteri üzem feltételeire végzett vizsgálatok is [9].

Üzeinkben a fő gondot általában a felső téglasorok eltömődése és tönkremenetele okozza, ezért a

fő figyelmet erre a szakaszra célszerű irányítani. Nem hanyagolható el azonban a 800–900 °C hőmérséklet-tartományban bekövetkező szulfát-kondenzáció hatása sem.

A fentiekből látható, hogy a levegőelőmelegítés fokozása és a regenerátorok tartós, stabil üzeme mind a regenerátorok szerkezeti kialakítása, mind az üzemeltetési feltételek javítása terén további közös erőfeszítéseket igényel az üzemeltetők és kutatók részéről.

IRODALOM

- [1] Nelson F. J., Novak, I. O.: Requirements for an Accurate Mathematical Description of Glassmelting, Energy Performance-Ceramic Bulletin, k59. 1980. 11. szám. p. 1136–1180.
- [2] Berndt, K.: Wege zur wirtschaftlichen Energieanwendung im Glasschmelzprozesse. Energieanwendung 26. 1977. II. p. 46–49.
- [3] Brandt, W. F., Patel, D. G., Thomas E. A.: Glass Furnace Insulation Practices The Glass Industry 1981. aug. p. 12–18.
- [4] Vins, J.: Üvegipari kemencék fejlődése. Sklar a keramik 1981. 31. k. p. 280–284.
- [5] Renkey, L., Schumacher, L., Chandhuri, S.: Regenerátorboltzatok, elválasztófalak és kondenzációs zónák tűzálló tégláinak tartós szilárdsága nagy hőmérsékleten. Glasstechnische Berichte 1978. 8. sz. p. 197–202.

- [6] Glaser, W., Schmalenbach, B., Simon G.: Új energia-takarékos kamrarendszerek szerkezete és számítása. DIDIER Tűzállóanyag kollokvium, Budapest, 1983. IV. 12. Megjelent a kollokvium kiadványában.
- [7] Mc Cauley, R.: Síküveggyártó kemencék regenerátorainak fejlődése. The Glass Industrie 1978. okt. p. 28–31.
- [8] Weichert, Th.: Bázikus tűzállóanyagok alkalmazása regenerátor-rácsként a mész-nátron üvegolvasztó kemencéknél. DIDIER Tűzállóanyag kollokvium, Budapest, 1983. IV. 12. Megjelent a kollokvium kiadványában.
- [9] Lang Ilona: Üvegolvasztókemencék regenerátorainak vizsgáltata, különös tekintettel a tűzállóanyag-elhasználódás csökkentésére. Diplomater, 1982. NME Tüzeléstan Tanszék, Miskolc

Мико, Й.: Возможности энергоэкономичной эксплуатации печей стекльной промышленности

Mikó József: Energiesparenden Betriebsmöglichkeiten der Glasöfen

Mikó, József: Energy Saving Operation of Glassmelting Kilns

A világ szilikátiparából

Bizakodás az NSZK üvegiparában

A francia Saint-Gobain konszernhez tartozó Vegla Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen az NSZK autóüveg gyártásának több, mint felét adja. Bár Európában már jelenleg is túlságosan nagy a kihasználatlan kapacitás (több, mint 20 üsztatott üveg gyártóberendezés üzemel), még továbbiak építése várható, így 2–3 éven belül legalább három káddal több lesz a megengedhető maximumnál. A Vegla egymaga 3 floatüveg kádat üzemeltet, melyek közül a Porz-i (Köln mellett) egységet korszerűsítik és 1985-ben helyezik újra üzembe egy 500 M DEM költséggel végrehajtandó öt éves beruházási program keretében. A piac telítettsége miatt a Vegla a mennyiségi növelés helyett inkább a minőség javítására törekszik. 1984-ben az építőipari üveg felhasználás növekedésével számolnak. Ezért 1984-ben az 1983. évi 789 M DEM-et is meghaladó forgalmat és 10,8 M DEM feletti nyereséget vár a vállalat vezetése. Autóüvegben 10%, építési üvegben 5% többlet-eladást terveznek.

(Handelsblatt, 1984. május. 15.)

Cementműveket épít a Polysius Indiában és Angliában

Az indiai Sedam (Karnatka) és Mahuva (Gujarat) városokban a Krupp Polysius a Buckan Wolf, India céggel közösen 1500 t/nap és 1800 t/nap teljesítményű cementműveket épít

összesen kb. 50 M DEM beruházási költséggel. A megbízói a Kesoram Industries and Cotton Mills Ltd, Hyderabad és a Gujarat Ambuja Cement Ltd, Bombay. Az üzemindítást 1985 elejére tervezik.

Nagy-Britanniában a Polysius Ltd, Ascot a Ketton Cement Ltd megbízásából 3000 t/nap kapacitású cementüzemet épít 160 M DEM költséggel. Ez az üzem 1986-ban indul.

Polysius mindhárom üzemhez szállítja a hengeres malmokat, a homogénizáló silókat, a szénelőkészítő malmokat, a kalcináló kemencéket (Prepol-ill. Dopol-típus) és a cementmalmokat.

(Zement-Kalk-Gips, 1984. 5.)

Javuló eredmények a Martin Marietta Corp.-nál

A Martin Marietta Corp. eredményei 1983-ban valamivel jobbak voltak, mint az előző évben. A nettó forgalom elérte a 3900 M USD-t (1982-ben 3526 M USD). A társaság alumínium részlege mind az USD, mind a GBP viszonylatban rekordszintet ért el. 1983-ban a társaság több termelő egységben való részesedését eladta, többek között hét cementgyárat, tűz ipari homokelőkészítő üzemet. Ezek az ügyletek 47 M USD adózatlan nyereséget hoztak a cégnek. A cég újrászervezése során ezeket az eladott üzemeket Martin Marietta Basic Products elnevezésű vállalattá egyesítették (tűzállóanyag üzem, gépgyártás, cement és

építészet). Az új vállalat tervezett éves forgalma 400 M USD. Ugyanakkor a társaság vásárolt is üzemeket, összesen 9 M USD értékben. Egyik új termékük a „Set-45” márkajelű gyorsan kötő beton, mely fagypon alatti hőmérsékleten is alkalmazható és 45 perc alatt terhelhető épületelemet képez. A tűzálló részleg még erősen érzi az acélipar és egyéb tűzállóanyag fogyasztók válságát.

(Industrial Minerals, 1984. 5.)

Bővítő tűzállószál termék gyártását a Morganite

9,81 M GBP adózatlan nyereséget ért el 1983-ban a Morgan Crucible Co. Ltd. (1982-ben 4,72 M GBP) kerámiai termékük, tűzállószálak és kenőanyagok gyártásából. Két új tűzállószál termék eredményes bevezetése után a Morganite Ceramic Fibres Ltd., a Morgan cég fiók vállalata az azbeszt helyettesítésére újabb szálermékeket kíván bevezetni. A gyártmányok alumíniumszilikát bázison készülnek kevés szerves hordozóanyaggal. Az első, üvegszálerősítésű termék 850 °C üzemi hőmérsékletig alkalmazható, míg a másik, krómnikkelszál erősítésű gyártmány 1100 °C hőmérsékletig alkalmazható. További termék kifejlesztése folyik még nagyobb hőmérsékleten történő alkalmazásra krómoxid hozzáadásával. Ennek a szálnak 1500 °C lesz az alkalmazási hőmérséklet határa.

(Industrial Minerals, 1984. 5.)

Szervetlen szintetikus szálasanyagok vizes korróziójának jellemzői

I. Bazaltgyapot vizsgálata

WOJNÁROVITSNÉ, HRAPKA ILONA

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

Bevezetés

A szervetlen szintetikus hő- és hangszigetelő szálasanyagokat széleskörű ipari alkalmazásuk során különböző fizikai és kémiai (légszennyeződés, víz, hő stb.) hatások érik. A szigetelés élettartama szempontjából fontos az ezekkel szembeni megfelelő stabilitás, így a jó vízállóság.

A szálasanyagok általában vízgőzzel különböző mértékben telített környezeti hatásnak vannak kitéve. Szakaszos üzemű melegtechnológiai berendezéseknél és többretegű épületfalazó elemeknél gyakran létrejön a vízlecsapódás, illetve kondenzálódás feltétele. Sok esetben a helytelen építőipari tárolás következtében az anyag teljesen átnedvesedik. A szálak időállósága különösen erősen csökken az egyes speciális alkalmazásoknál fellépő nehéz mikroklimatikai viszonyok között, így pld. a földalatti csatornába fektetett csövek szigetelésénél, ahol a hőmérsékletingadozás mellett, a burkolat tömítetlensége, vagy a csővezeték meghibásodása miatt közvetlen víz hatás is van.

Jelenlegi munkánkban a hazai szálasanyagfelhasználás bázisát képező KÖSZIG gyártmányú bazalt- és importált „TEL” üvegyapot esetén 105, 70 és 40 °C-on modellkörülmények mellett vizsgáljuk a vizes korrózió, ezenbelül az ún. vízfelesleges reakciók jellemzőit és az ezt befolyásoló tényezőket. Ez a továbbiakban lehetővé teszi a végbemenő szálmechanikai tulajdonságváltozás okainak behatóbb tanulmányozását is. A cikk I. részében a bazaltgyapotra vonatkozó kutatási eredményeket ismertetjük.

Irodalmi összefoglalás

Üvegek víz hatására bekövetkező változása

Az üveg és víz kölcsönhatása során a víz mennyiségét tekintve megkülönböztetik a vízfelesleg és vízhiány jelenlétében lejátszódó változásokat. A két alaptípus közötti határ pontosan nem definiálható [1].

Gyakorlatban az üveg és valóban tiszta, főlegben levő víz közötti reakció csak kivételes esetekben zajlik le, mivel az oldatbemenő bomlástermékek a reakció lefutását koncentrációjuktól függően többé-kevésbé módosítják. A vízhiányos reakciókhoz sorolható az üveg és a levegő nedvességének kölcsönhatásakor lejátszódó változások.

A szakirodalomból megállapítható, hogy a légnedvesség üvegfelületre gyakorolt hatásának tanul-

mányozása főként textjellegű vizsgálatokra (pld. táblaüvegek megfelelő tárolási körülményeinek behatárolására) korlátozódik [2–4]. Ezek közül csak kevés munka foglalkozik a végbemenő kémiai folyamattal, ami a vizsgálati metodika szempontjából felmerülő problémákkal (az üvegfelületen levő vízmennyiség, vízdoldható és vízben nem oldódó bomlástermékek szétválasztása, meghatározása) magyarázható [1]. A reakció tanulmányozását célul kitűző munkák általában vízfelesleg jelenlétében végrehajtott kísérleteken alapulnak.

Az üvegfelület és víz kölcsönhatásakor lejátszódó fizikai-kémiai folyamatok tanulmányozásánál megállapították, hogy a kapott eredmény egy diffúziós és egy korróziós folyamat átfedődéseként adódik [5–9]. A kezelés kezdeti stádiumában a diffúzió által szabályzott ionkicserélődés a jellemző. A felületi alkálilis és valószínűleg földalkáliionok is [5] a szerkezet elektromos neutralitásának megtartása mellett, a víz hidroxonium-, illetve hidrogénionjaival helyettesítődnek [10]. Hosszabb kezelési időnél és magasabb hőmérsékletnél fokozottan előtérbe kerül a kationokban elszegényedett üvegfelületi gélréteg lebomlása, azaz a korróziós részfolyamat. Ennek intenzitását az oldat pH értéke és a felületi gél szerkezete befolyásolja [11–14].

A víz hatására bekövetkező változások értékelésére gyakran alkalmazzák a következő egyenletet [5, 15]:

$$Q = k \cdot t^n \quad (1)$$

ahol: Q = a mintából kioldott anyagmennyiség,
 t = a kísérleti idő,
 n = a reakcióráta.

Az „ n ” értéke attól függ, hogy az ionkicserélődés, vagy a korróziós részfolyamat van-e túlsúlyban. Első esetben $n = 0,5$, míg az utóbbinál értéke az 1-t közelíti [10].

Az üvegfelületen kialakuló gélréteggépződési sebesség (V_s) a kilúgozódási (V_p) és lemaródási (V_t) korrózió sebességének különbségeként adódik [16]:

$$V_s = V_p - V_t \quad (2)$$

Ha $V_t \geq V_p$ akkor „regresszív”, míg $V_t < V_p$ esetén „progresszív” réteggépződés a jellemző.

Egyes szerzők munkája alapján [17, 18] a szilikátüveg–víz kölcsönhatásakor a felületi hidratált réteg vastagsága kezdetben növekszik, majd a reakció második periódusában közelítően állandó. Az alkáli-borát üvegeknél az előzőekkel ellentétben azt tapasztalták, hogy $V = V_t$, vagyis a gélrétegvastagság nulla.

Geffcken és Berger [19] az alkálikus üvegkorrozíoval kapcsolatos munkájukban megállapították, hogy erősen inhibitor hatásúak a szilikátokkal nehezen oldódó vegyületeket képező többértékű ionok, mint a bór, bárium, kalcium, alumínium jelenléte. Az oldott üveg korrozíógátló hatását más szerzők ugyancsak kimutatták [20].

Schröder [16] szerint nyilvánvalóan e jelenségeknek tulajdonítható a kezdetben jól kilúgozó oldatok hosszabb idejű alkalmazásánál fellépő „öregedési” jelensége.

Szervetlen szálasanyagok vízállósága

Míg az elmúlt időszakban sokan vizsgálták a különböző összetételű üvegek vízzel szembeni stabilitását, viszonylag kevés munka foglalkozik a szervetlen szintetikus szálasanyagokkal és a közötti eredmények gyakran ellentmondásosak.

A szálfelület vízzel szembeni viselkedése elvileg hasonló, mint a síküvegé, de a tapasztalt effektusok lényegesen nagyobbak, mivel a szál bizonyos értelemben csak felületből áll.

A szálasanyagok korrozíójával kapcsolatos közlemények nagyrésze a textilüvegszálakkal kapcsolatos [21–24]. Ennek vizsgálati jelentőségét kiemeli az, hogy fontos alkalmazási területe a műanyagerosztás. Itt a korrozio nemcsak a szál szilárdságcsökkenését, hanem az alkálikus hidrolízistermékek által a műanyagok elszappanosodását is előidézhetheti [25]. Driesch [23] a textilüvegszálak tanulmányozásánál megállapította, hogy a korrozio mértéke az alkálitartalommal és a szálhalmaz fajlagos felületével növekszik, de a szálaóéljárás hatásai is érvényesülnek.

Tiesler [26] tizenhárom különböző összetételű, állítási körülményű és szálhalmazjellemzőjű ásványgyapot vízállóságát 98 °C-on polietilén edényben végzett eluálás során vizsgálta. Munkája alapján az összes szálasanyag oldódási sebessége folytonos kezelés során 10–24 h után csökken, majd teljesen leblokkolódik (azaz adott határértéket vesz fel). Kvázifolyamatos kísérleteknél (4 h deszt. vízcsera alkalmazásánál) a nagy alkálitartalmú ($R_2O > 10\%$) szálaknál a korrozio csökkenését nem tapasztalta. A többi szálánál ($R_2O < 10\%$, $R_2O_3 > 10\%$) sem ért el a korrozio egy nyugalmi helyzetet, azonban sebessége 25–30 h után csökkent. Érdekes, hogy ez utóbbi esetben felületi gélréteg kialakulását nem észlelte. Mikroszonda vizsgálattal a kezelt és kezeletlen szál összetétele jól egyezett, melyből azt a következtetést vonta le, hogy egy igazi oldódás jön létre. A magas alkálitartalmú szálaknál viszont MgO és Al_2O_3 -ban dús felületi réteg kialakulását állapította meg.

Tiesler [26] a különböző szálak esetén nem talált összefüggést a kémiai összetétel és vízállóság között. Ehhez véleményünk szerint hozzájárulhatott az, hogy nem vette figyelembe a tanulmányozott szálasanyagok eltérő fajlagos felületét. Ugyancsak hibát eredményezhetett a minták egyrészének változó „előléte”, melyeknél a kötőanyagot (az esetleges szerkezeti módosulásokat előidéző) hőkezeléssel távolították el.

Az üvegszál vizes korrozíójára az összetétel hatását Hinz [27] behatóan vizsgálta. Az alapüvegben levő Na_2O egy részét kétértékű kationokkal helyettesí-

tette. A vízállóság lényeges javulását tapasztalta 0,08% BeO és 0,9% BaO adalék esetén. Más kutatók [28] munkája alapján az alkáliák csökkenése, a cirkon, alumínium és kalciumtartalom növekedése ugyancsak a szálstabilitás fokozódását eredményezi.

A korrozio behatással szemben ellenálló üvegösszetétel kialakítása sok esetben technológiai nehézségbe ütközik (magas olvasztási hőmérséklet, kristályosodási hajlam stb.). Ezért a kémiai ellenállóképesség javítására gyakran alkalmaznak különböző felületkezelési módszereket. Kimutatták, hogy az üvegszálak vízállósága nagymértékben növelhető a kadmium, magnézium, vas, titán, mangán, kalcium, ón, réz, króm, cirkon, bárium és alumíniumsókkal, az egyes kationok beépülését eredményező kezelés során [29].

Vizsgálati módszer

A behatóan tanulmányozott kétféle szálasanyag és az összehasonlításképpen vizsgált szovjet gyártmányú bazaltgyapot kémiai összetételét és szálhalmazjellemzőit az 1.–2. táblázatok tartalmazzák. A BET módszerrel nem mérhető fajlagos felületi értékeket az átlagos szálmérő, szálhosszúság és sűrűség ismeretében közelítően számítottuk. A továbbiakban a „bazaltgyapot” jelölés a hazai előállítású terméket jelenti.

1. táblázat

A vizsgált szálasanyagok kémiai összetétele

Komponensek	hazai bazaltgyapot (tömeg%)	szovjet bazaltgyapot (%)	„TEL” üveggyapot (%)
B_2O_3	–	–	7,0
SiO_2	41,50	51,13	63,45
Al_2O_3	14,66	14,58	3,45
TiO_2	1,62	2,65	0,05
FeO	5,63	6,12	0,22
Fe_2O_3	1,23	7,24	–
CaO	20,51	9,43	7,39
MgO	10,23	5,18	3,25
K_2O	1,51	0,78	1,66
Na_2O	2,54	2,41	12,69
MnO	–	0,27	–
SO_3	0,21	0,07	0,33

2. táblázat

A vizsgált szálasanyagok jellemzői

Paraméterek	hazai bazaltgyapot	Szovjet bazaltgyapot	„TEL” üveggyapot
Átlagos szálmérő (μm)	5,8	2,4	7,0
Átlagos szálhosszúság (mm)	21	0,5	9
Fajlagos felület (m^2/g)	0,4	0,7 0,9*	0,23

*mért érték

A szálanyag – víz kölcsönhatása során lejátszódó változások megfigyelésére egyrészt 105, 70 és 40 °C-on folyamatos, másrészt 105 °C-on kvázifolyamatos kezeléseket alkalmaztunk. Az első deszt. vízcsera nélküli, míg az utóbbi megfelelő időközönkénti oldat-leöntés után „friss” deszt. vízben folytatott kezelést jelent. A kétféle módszerrel választ kívántunk kapni a kioldott komponensek folyamatot befolyásoló hatásától.

Kvázifolyamatos vizsgálatnál az egyes szálanyagoknál alkalmazott 3, illetve 6 h leöntési ciklust a folyamatos kísérletek eredménye alapján választottuk ki, figyelembe véve, hogy a reakciótermék száloldódást gátló hatása ne érvényesüljön, de kioldott mennyiségük elegendően nagy legyen a megfelelő pontosságú analitikai meghatározáshoz.

A szálanyagok vízállósági vizsgálatát szabvány nem rögzíti. Tanulmányozásuknál a szakirodalomban rögzített anyag – víz tömegarányt, vagy mintafelület – víz térfogatarányt alkalmaznak [26, 30]. Ez utóbbinál problémát jelent a minták csak közelítően számítható fajlagos felületi értéke. Ezt figyelembe véve a vízállósági meghatározást csavarmenettel záródó tetejű, szilikongumi betéttel tömített teflon edényben 1:40 anyag – víz tömegarányánál (5 g anyag, 200 ml deszt. víz) végeztük. Ez biztosította a szálanyag tökéletes elfedését és közelítően megfelelt az üvegszálak pH vizsgálatára vonatkozó DIN 54275 és DIN 54276 szabványok előírásának.

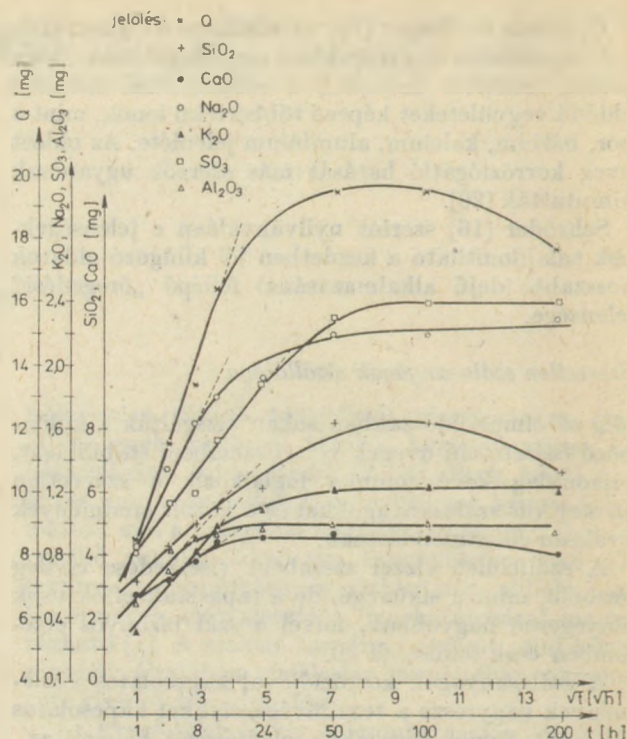
Esetenként két párhuzamos kezelés után az oldatot (fekete szalagos) szűrőpapíron melegen átszűrtük. Vizsgáltuk az így elkülönített oldat vezetőképességének bekövetkező változását (RADEKIS OK-102 1. típ. konduktométerrel), szobahőmérsékleten pH-ját (RADEKIS OP-211 1. típ. műszerrel). A kezelt szálanyag mosófolyadékával kiegészített és adott térfogatra hígított oldatban (250 ml) levő komponenseket kémiai analízissel határoztuk meg. Az egyes ábrákra feltüntetett kioldott anyagmennyiség 5 g kezelt anyagra vonatkozik.

A szálak morfológiáját és a felületi gélréteg vastagságát pásztázó elektronmikroszkóppal (JEOL JSM 35 típ.) tanulmányoztuk.

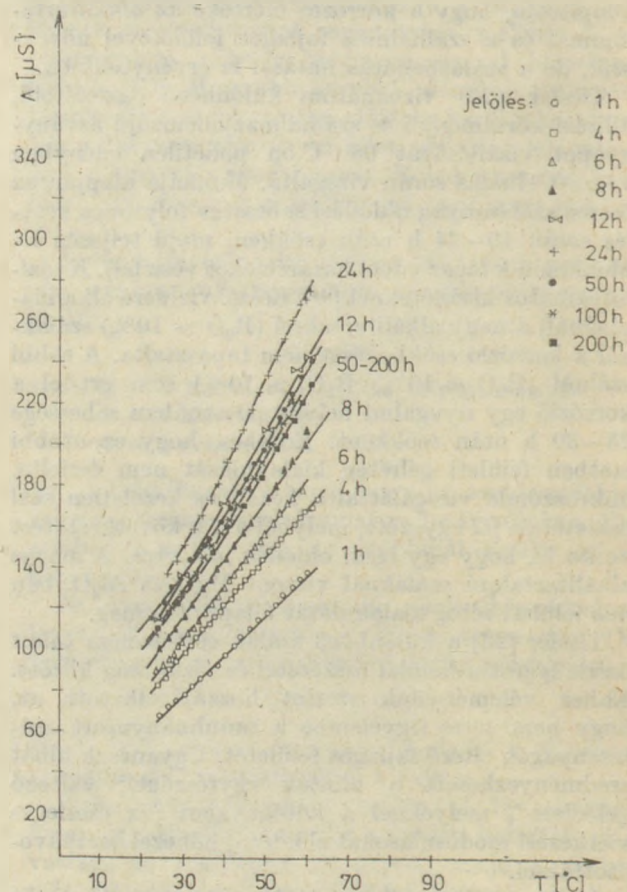
Kísérleti eredmények

Folyamatos kezelés

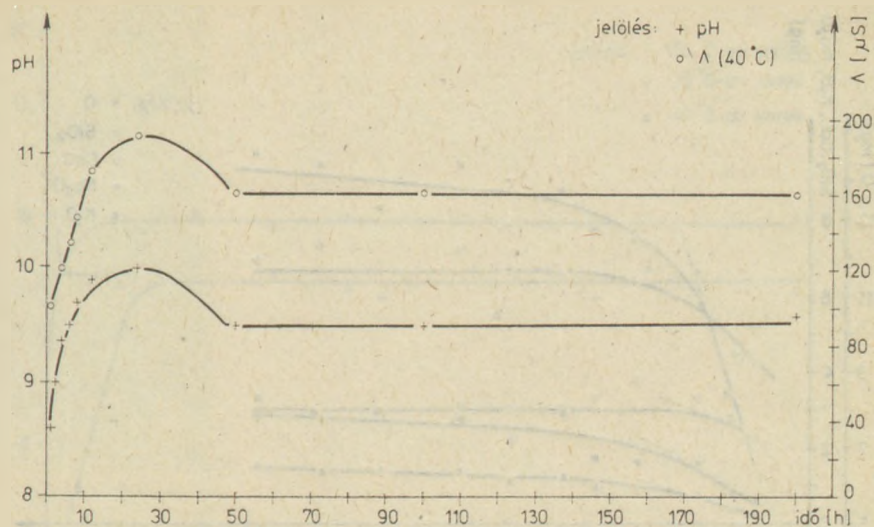
A bazaltgyapot 105 °C-on végzett folyamatos kezelésekor kioldott komponensek teljes kémiai analízisével megállapítottuk (1. ábra), hogy az eredeti szálanyagban jelentős mennyiségű vas és magnézium csak 10^{-2} mg nagyságrendben kimutatható. Ugyanez adódott az eredetileg is kismennyiségű titánra, ezért e komponensek mennyiségi alakulását az 1. ábrán nem tüntettük fel. A többi alkotó oldódása zömében 6, illetve 12 h időtartamig $\sqrt{t}$ függvényében közelítően lineáris. Ettől való eltérés, amit szaggatott vonal jelöl, legkorábban az alumíniumnál (6 h), legkésőbb pedig a kénél (24 h) figyelhető meg. Az összkilodott anyagmennyiséget tekintve (Q), a száloldódási folyamat 12 h után lelassul és 50 h után teljesen blokkolódik. 200 h kezelést követően, több mérés alapján a szűréssel leválasztott oldatban a Si és Ca (ezáltal az összkilodott anyagmennyiség is) csökken.



1. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os folyamatos deszt. vízes kezelésénél kioldott anyagmennyiség



2. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os folyamatos kezelésénél az oldat vezetőképességének változása lehűlése során



3. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os folyamatos kezelésénél az oldat pH-jának és vezetőképességének változása

A száloldódási folyamatról értékes információt szolgáltatott a különböző idejű kezelések utáni oldatok vezetőképességének és pH értékének változása. A vezetőképesség hőmérsékletfüggését a 2. ábra mutatja. A közelítően lineáris görbék jellemzésére a mérési tartomány kb. közepén elhelyezkedő, azaz 40°C-hoz tartozó vezetőképességi értékeket választottuk.

A 3. ábrán a szobahőmérsékleten mért pH és 40°C-hoz tartozó vezetőképességi érték 12 h kezelésig növekszik, jelezvén azt, hogy a kilúgozódás során egyre több alkália kerül az oldatba. 12–24 h között a változás lassuló tendenciájú. 24 h után a vezetőképesség csökkenése arra utal, hogy a mozgékony, töltéssel rendelkező komponensek részaránya csökken, aminek magyarázata lehet, hogy az oldatban levő bázikus részek a szilikátokkal ionosan nem disszociáló vegyületeket alkotnak, ami egyidejűleg a pH csökkenését is eredményezi. Feltételezhető, hogy az oldat vezetőképességét már lényegesen nem befolyásoló így létrejött egységek nagyobbakká való további összeállítása az idő függvényében folytatódik. Ez végsősoron 200 h kezelés után a melegen szűrt oldatban a Ca és Si mennyiségi csökkenését, azaz rossz oldhatósággal rendelkező kalcium-szilikátok, illetve hidroszilikátok részleges kiválását eredményezi. Ez a folyamat jól értelmezhető Schröder [16] által tapasztalt jelenség analógiájára. Az alkáli-földalkáli-szilikát üvegek gyengén lúgos és semleges pufferoldatokban végzett kezelése során különböző mennyiségű alumínium-kloridot adalékolt. Megállapította, hogy már kismennyiségű bevitele a korrózió gátlását idézi elő. Ezzel egyidejűleg bázikus Al-vegyületek kezdődő kicsapódását észlelte.

A 2. ábrán megfigyelhető, hogy a rövidebb kezelés (1–8 h) utáni oldatok vezetőképessége a hőmérséklet függvényében lineárisan változik, viszont 24 h-nál, illetve ennél hosszabb idő után a 40 °C alatti hőmérsékleten tendenciájukban törés mutatkozik. Ez az oldatban levő komponensek disszociációs fokának újabb változásával magyarázható. Ennek a jelenségnek a szálkorrózió szempontjából nincs jelentősége.

Alacsonyabb hőfokokon (70 és 40 °C) végzett kísérleteknél elegendőnek tartottuk az oldódási folyamatot a négy főkomponens (SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O) mennyisége alapján jellemezni (4–5. ábrák).

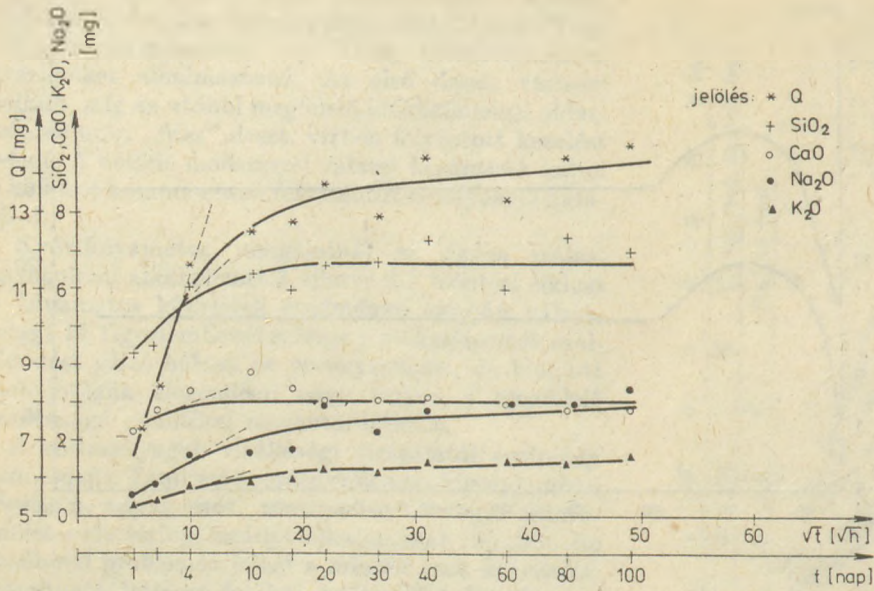
A 6. ábrán látható, hogy a hőmérséklet csökkenésével a kezdeti száloldódási sebesség (vagyis a $Q - \sqrt{t}$ lineáris tartományok iránytangense) fokozatosan kisebb és a száloldódás egyre hosszabb idő után lassul le. Ez 105 °C-on 12 h, 70 °C-on 4 nap, 40°C-on 15 nap után figyelhető meg. Egyaránt jellemző a korróziós folyamat nagymértékű blokkolódása. Alacsonyabb hőmérsékleteknél kisebb lesz a száloldódás mértéke.

A 70 és 40 °C-on végzett kezelésnél a pH és vezetőképességi mérések (7–8. ábrák) nem utaltak a 105°C-on 100 h után már analitikával is kimutatott kalcium-hidroszilikátok részleges kiválására. Ez alapján feltételezhető, hogy ehhez a jelenséghez hozzájárulhat a magas kezelési hőmérsékletet követő oldatleválasztás (azaz szűrés) során fellépő hűlés is (105°C-ról kb. 80–90 °C-ra).

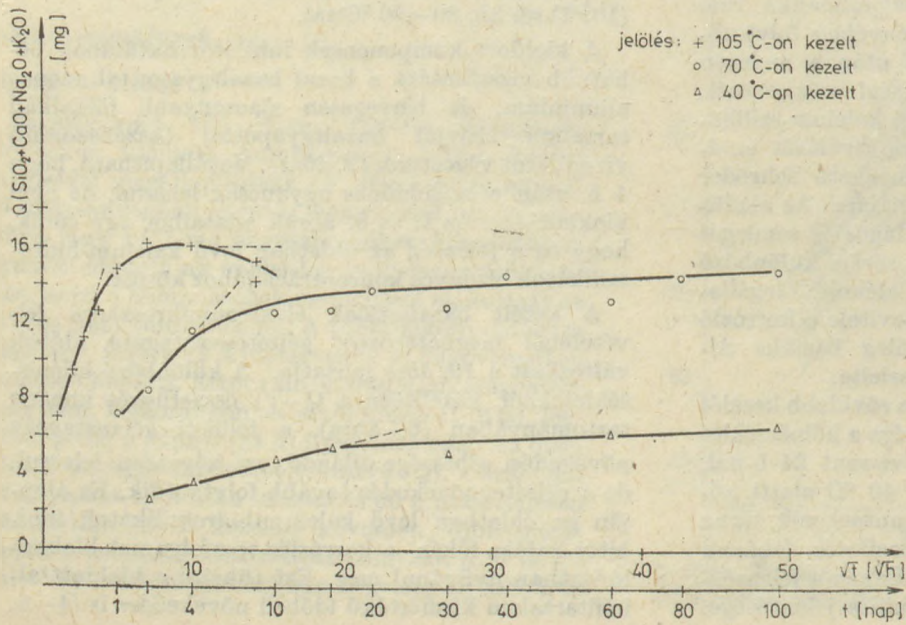
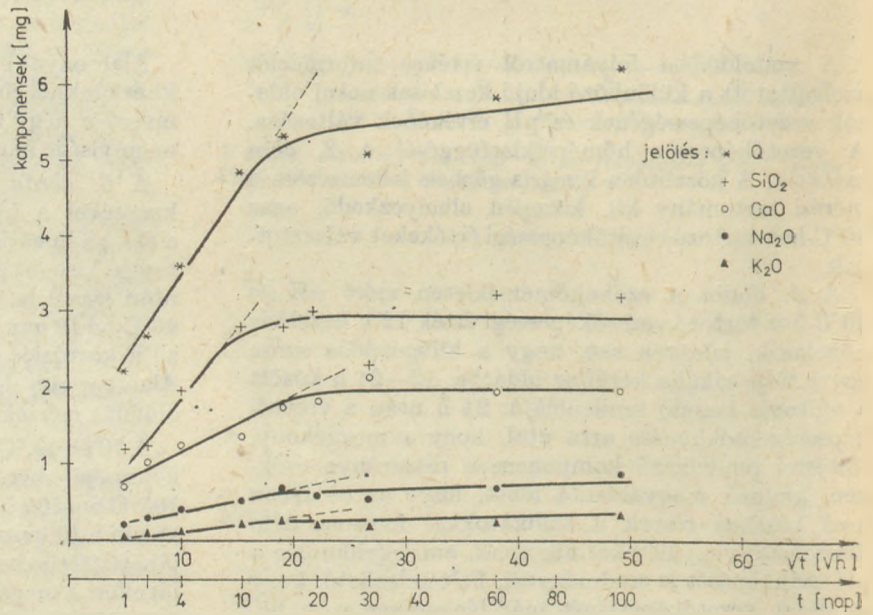
A kioldott komponensek inhibitor hatásának behatóbb vizsgálatára a hazai bazaltgyapottal azonos alumínium, de lényegesen alacsonyabb földalkáli tartalmú szovjet bazaltgyapottal összehasonlító vizsgálatot végeztünk (9. ábra). Megállapítható, hogy 4 h után a száloldódás ugyancsak lelassul, de nem blokkolódik. Az 1. és 9. ábrák adataiból úgy tűnik, hogy ez a jelenség az oldatban levő kalcium-hidroszilikátok bizonyos koncentrációjához kötött.

A kezelt bazaltszálak elektronmikroszkópi felvételéből meghatározott gélrétegvastagság időbeli változását a 10. ábra mutatja. A különböző hőmérsékleteknél, közelítően a $Q - \sqrt{t}$ összefüggés lineáris tartományában (6. ábra), a felületi gélvastagság növekedési sebessége állandó, ezt követően lelassul, de a gélrétegnövekedés tovább folytatódik. Ez alapján az oldatban levő kalcium-hidroszilikátok inhibitor hatása főként a korróziós részfolyamat blokkolódásában nyilvánul meg. Ezt tükrözi a kioldott alkálitartalom kismértékű időbeli növekedése is (4–5.

4. ábra. Bazaltgyapot 70 °C-os folyamatos kezelésénél kioldott fő komponensek mennyisége

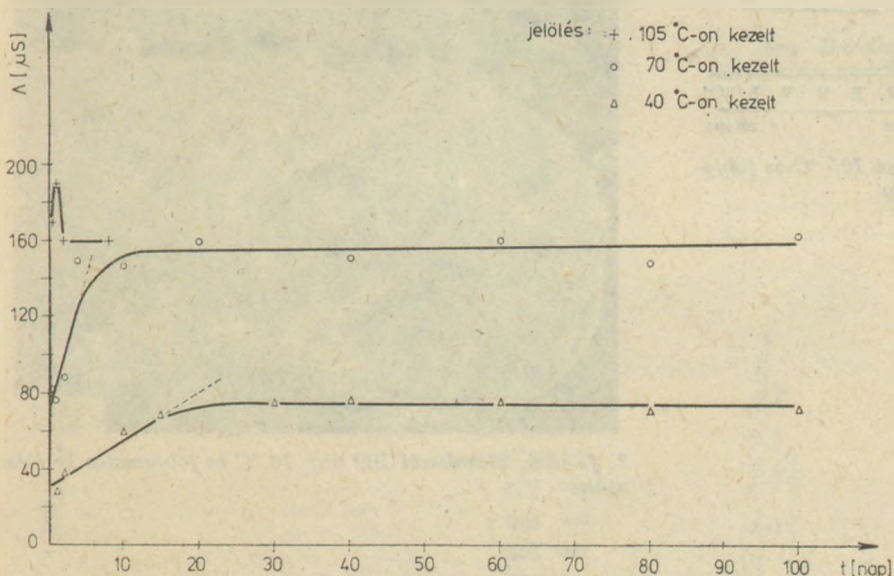
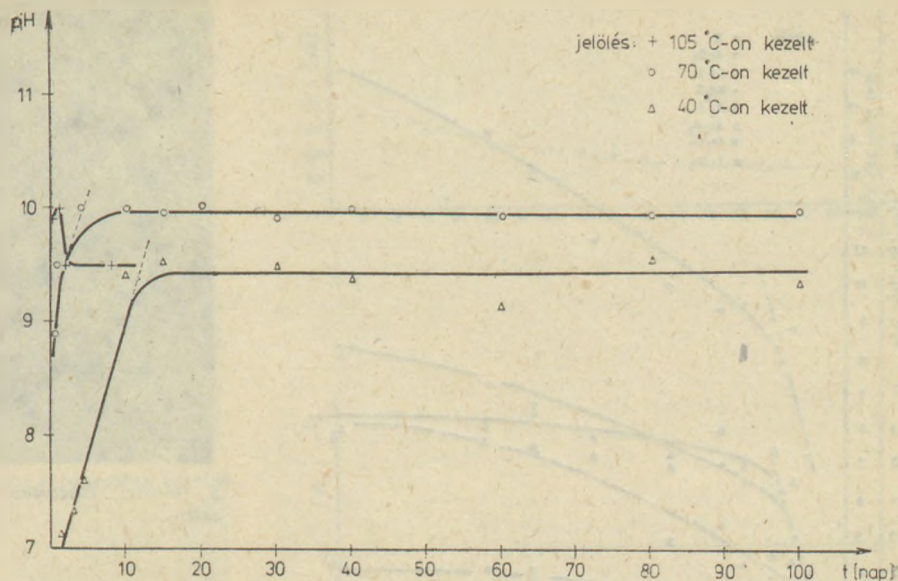


5. ábra. Bazaltgyapot 40 °C-os folyamatos kezelésénél kioldott fő komponensek mennyisége



6. ábra. Bazaltgyapot különböző hőfokú folyamatos kezelésénél kioldott fő komponensek mennyisége

7. ábra. Bazaltgyapot különböző hőfokú folyamatos kezelésénél az oldat pH-jának változása



8. ábra. Bazaltgyapot különböző hőfokú folyamatos kezelésénél az oldat vezetőképességének változása

ábrák), ami érdekes módon nem jár együtt az oldat pH és vezetőképességi értékének változásával (7–8. ábrák). Ennek oka feltehetően az oldatban levő komponensek disszociációs fokának egyidejű változása.

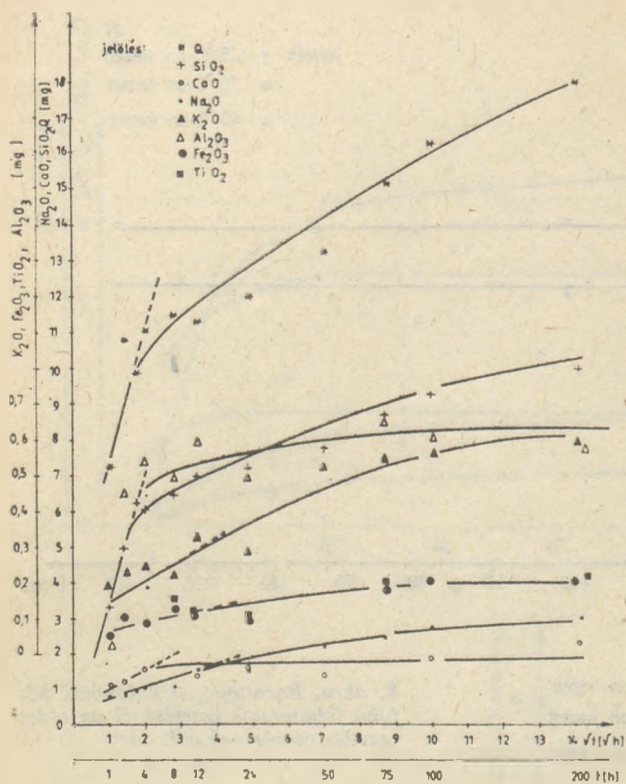
Alacsonyabb kezelési hőmérsékleteknél azonos idő után a szárfelületen visszamaradó gélrétegvastagság, valamint a a szál morfológiai változása (1–3. felv.) lényegesen kisebb. 40 °C-on a száloldódási folyamat nagymértékben lelassul, számottevőbb textúra-különbség 100 nap után sem tapasztalható (3. felv.).

Kvázifolyamatos kezelés

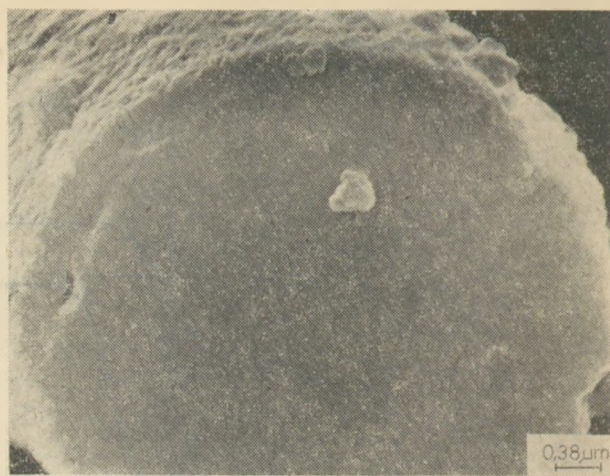
Kvázifolyamatos kísérletek során ciklusonként kioldott komponensek mennyiségi alakulását a 11. ábra szemlélteti. A kezdeti erősebb száloldódáshoz feltehetően hozzájárul a későbbiekben lassító hatású felületi gélréteg hiánya. Az oldat vezetőképessége fokozatosan csökken, pH értéke közel állandó (12. ábra).

Az adott kezelési időtartamig kioldott komponensek $\sqrt{t}$ függvényében bekövetkező változása alapján (13. ábra) lineáris összefüggést csak a K_2O , Na_2O komponenseknél a $\sim 6-18$ h tartományban lehet megállapítani. Hosszabb idő után ezek a görbék is „felfelé törnek” jelezve, hogy a korróziós rész-folyamat előtérbe kerülésével több anyagmennyiség kerül az oldatba, mint az az ioncsere alapján várható lenne.

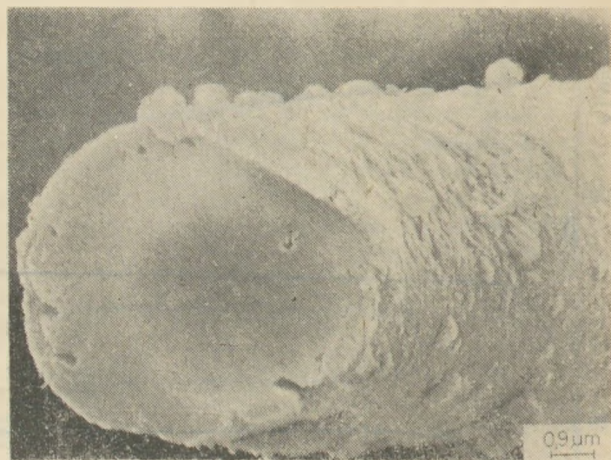
102 órás kvázifolyamatos vizsgálat során kioldott komponensek eredeti mennyiségükre vonatkoztatott tömegszázaléka alapján az SiO_2 oldódása az alap-üvegének megfelelő; a módosító CaO , Na_2O , K_2O -ból több; az Al_2O_3 , MgO , FeO és TiO_2 komponensekből kevesebb oldódik ki, mint az egy homogén összetételű anyag egyenletes oldódása esetén várható lenne (3. tábl.). Tehát a vizes korrózió hatására a szál alumíniumban, titánban, vasban és magnéziumban dúsul.



9. ábra. Szorvet gyártmányú bazaltgyapot 105 °C-os folyamatos kezelésénél kioldott anyagmennyiség

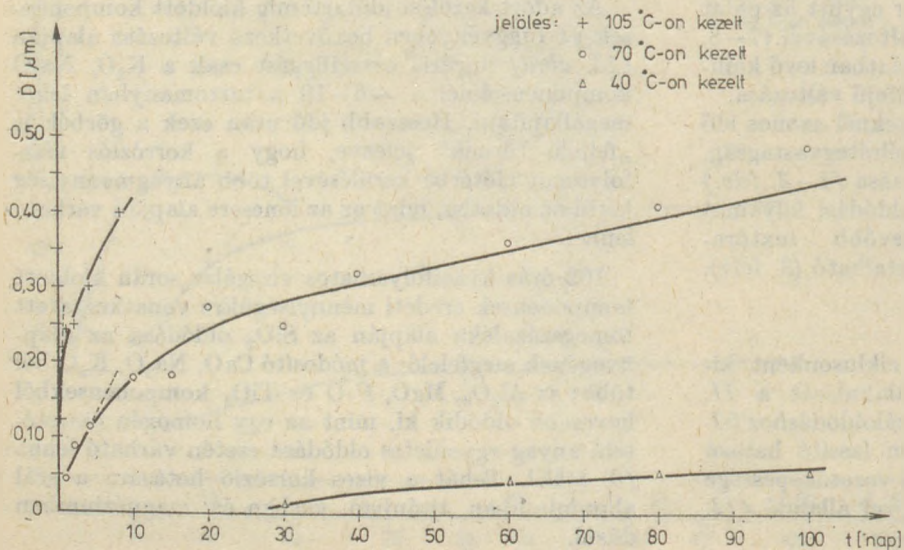


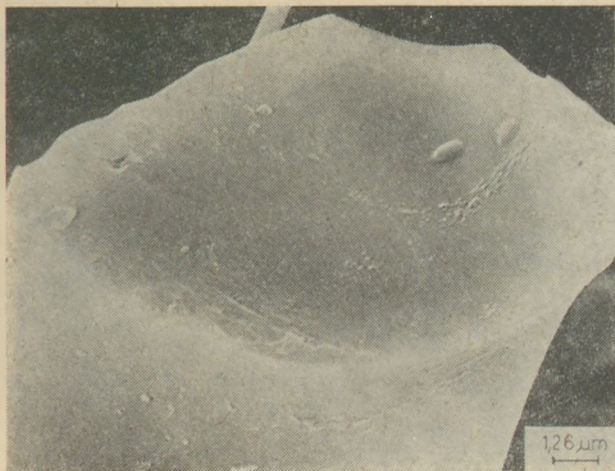
1. felvétel. Bazaltszál 200 h 105 °C-os folyamatos kezelés után



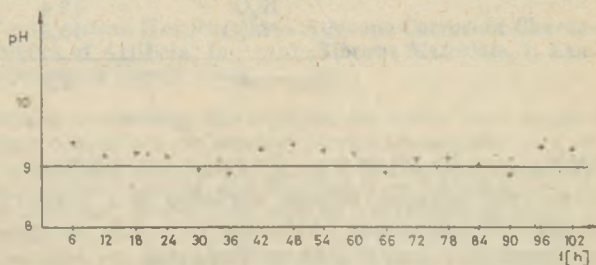
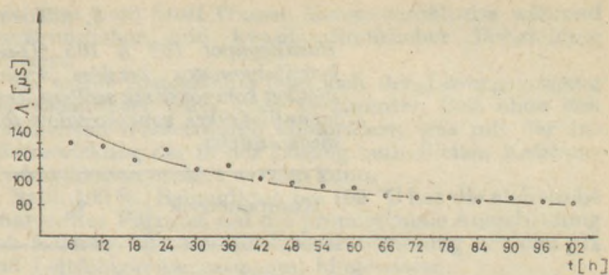
2. felvétel. Bazaltszál 100 nap 70 °C-os folyamatos kezelés után

10. ábra. Bazaltgyapot különböző hőfokú folyamatos kezelésénél a szárfelületi gélvastagság változása

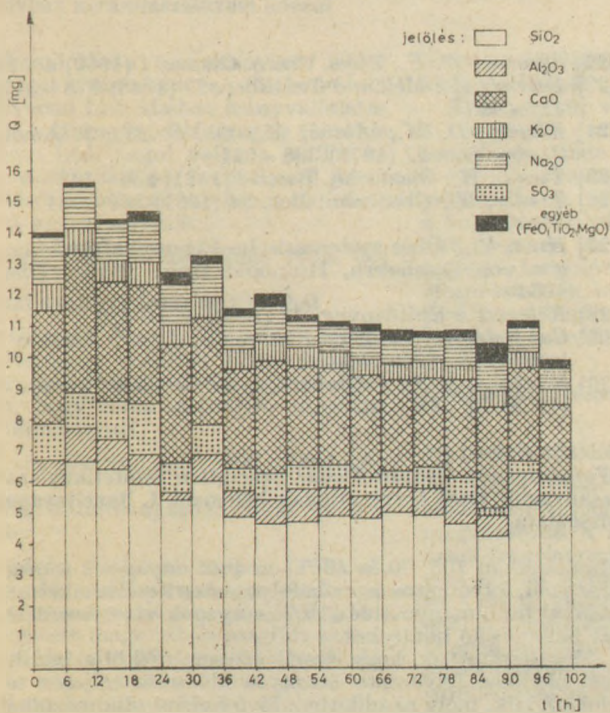




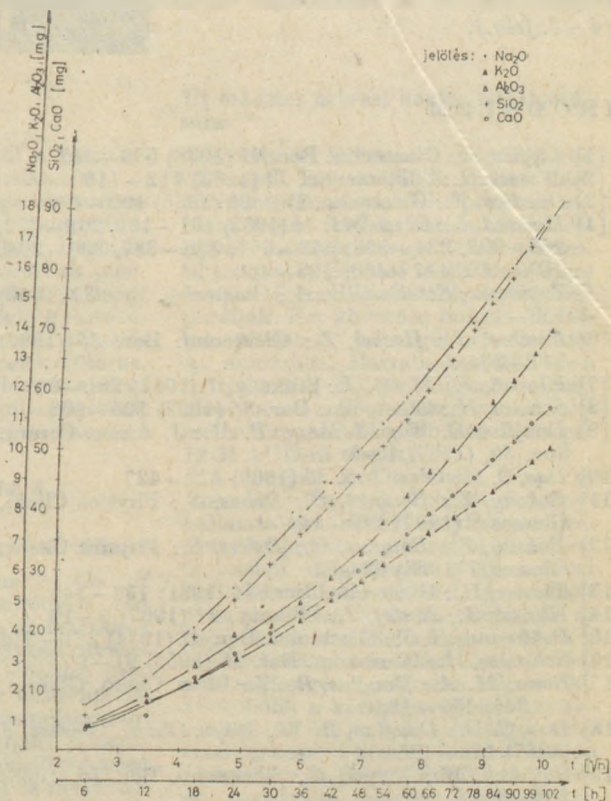
3. felvétel Bazaltszál 100 nap 40 °C-os folyamatos kezelés után



12. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os kvázifolyamatos kezelésénél az oldat vezetőképességének és pH-jának változása



11. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os kvázifolyamatos kezelésénél a ciklusonként kioldott anyagmennyiség



13. ábra. Bazaltgyapot 105 °C-os kvázifolyamatos kezelésénél az adott időtartamig kioldott komponensek

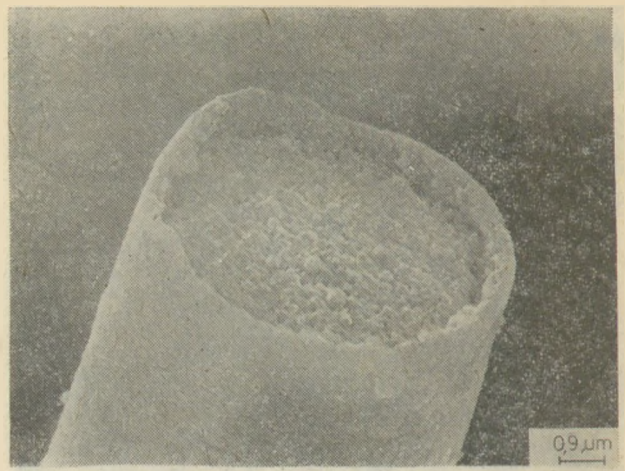
3. táblázat

Bazaltgyapot 102 h 105 °C-os kvázifolyamatos kezelése során kioldott komponensek szálban levő mennyiségükre vonatkoztatott tömegszázaléka

Komponensek	%
SiO ₂	4,3
Al ₂ O ₃	1,9
TiO ₂	2,0
FeO	~ 0,02
CaO	5,6
MgO	0,4
K ₂ O	13,4
Na ₂ O	13,9
Összanyag:	4,1

A bazaltgyapot 102 h kvázifolyamatos kezelése (a szálanyag fajlagos felülete, sűrűsége és a kioldott anyagmennyiség alapján számolva) kb. 0,1 µm vastag üvegfelület leoldódását eredményezi.

A mikroszkópi vizsgálatokból megállapítottuk, hogy ~6–18 h kezelés során a felületi gélréteg vastagsága (0,1–0,4 µm-ig) és porozitása egyaránt növekszik, ezt követően állandó. A hasonló idejű folyamatos kezeléshez képest nagyobb vastagságú, de 24 h után porózusabb gélréteg jön létre. A meg-növekedett porozitás hatására gyengülő szilárdsága nagymértékben hozzájárulhat, hogy fokozódó mértékben repedésre és leválásra hajlamos. Ezáltal egyre újabb felületek érintkeznek a „friss” korródeáló folyadékkal és a szálhalmaz tovább roneszódik (4–5. felv.).



4–5. felvételek. Bazaltszál 60 h 105 °C-os kvázifolyamatos kezelés után

IRODALOM

- [1] Löffler, J.: *Glastechn. Ber.* 41 (1968) 506–512
- [2] Wessel, H.: *Silikattechn.* 14 (1963) 112–119
- [3] Oberlies, F.: *Glastechn. Ber.* 29 (1956) 109–120
- [4] Holland, L.: *Glass Ind.* 44 (1963) 191–195, 268–272, 296–297, 334–338, 352–354, 386–387, 390–394, 410–412, 447–450, 465–466
- [5] Zagar, L.; Schillmöller, A.: *Glastechn. Ber.* 33 (1960) 109–116
- [6] Fischer, J.; Heckel, Z.: *Glastechn. Ber.* 35 (1962) 347–354
- [7] Hlavač, J.; Matěj, J.: *Silikáty*, 7 (1963) 261–269
- [8] Scholze, H.: *Glastechn. Ber.* 35 (1962) 105–106
- [9] Douglas, R. W.; El-Samy, T. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 50, (1967) 1–8
- [10] Das, C. R.: *Glass Ind.* 50 (1969) 422–427
- [11] Boksay, Z.; Bouguet, G.; Dobos, S.: *Physics Chem. Glasses* 8 (1967) 140–144
- [12] Boksay, Z.; Bouguet, G.; Dobos, S.: *Physics Chem. Glasses* 9 (1968) 69–71
- [13] Tiesler, H.: *Glastechn. Ber.* 54 (1981) 136–143
- [14] Hlavač, J.; Matěj, J.: *Silikáty*, 11 (1967) 3–16
- [15] Pohlmann, H. J.: *Glastechn. Ber.* 47 (1974) 271–276
- [16] Schröder, H.: *Glastechn. Ber.* 26 (1953) 91–97
- [17] Rana, M. A.; Douglas, R. W.: *Phys. Chem. Glasses*, 2 (1961) 179–196
- [18] Das, C. R.; Douglas, R. W.: *Phys. Chem. Glasses*, 8 (1967) 178–185
- [19] Geffcken, W.; Berger, E.: *Glastechn. Ber.* 16 (1938) 206–304
- [20] Brown, J. B.; Watts, A. S.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 20 (1937) 245–250
- [21] Cameron, N.: *Glass Technol.* 9 (1968) 121–130
- [22] Thomas, W. F.: *Phys. Chem. Glasses* 1 (1960) 4–19
- [23] Drisch, H.: *Melliand Textilber.* 29 (1948) 375–377, 412–417
- [24] Martin, D. M.; Akinc, M.; Oh, S. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 61 (1978) 308–311
- [25] Tiesler, H.: *Glastechn. Ber.* 54 (1981) 136–143
- [26] Tiesler, H.: *Glastechn. Ber.* 54 (1981) 369–381
- [27] Hinz, W.: *Über systematische Eigenschaftänderungen von Glasfasern.* Humboldt Univ. Berlin, Diss. 1954
- [28] Kelen, T.: *Építőanyag*, 13 (1961) 477–480
- [29] Oserkinszki, Ju. Sz.; Kuznecova, L. G.: *Szteкло i keram.* 26 (1969) 40–42
- [30] Sirokova, A. Ja.; Aslanova, I. Sz.: *Szteкло i keram.* 5 (1978) 22–23

Wojnárovitsné Hrapka Ilona: Szervetlen szintetikus szálanyagok vizes korróziójának jellemzői. I. Bazaltgyapot vizsgálata

Munkánkban 105, 70 és 40 °C-on 1:40 anyag-víz tömegarányánál, folyamatos és kvázifolyamatos kezelés alkalmazásával tanulmányoztuk a szálanyagok vizes korrózióját befolyásoló hatásokat.

Megállapítottuk, hogy deszt. vízcsere nélkül a bazaltszál oldódási folyamata bizonyos idő után teljesen leblokkolódik, mely az oldatban lévő kalcium-hidroszilikátok inhibitor hatásának tulajdonítható. 105 °C-on 100 h kezelés után a szűrlet kémiai analízise (a pH és vezetőképességi mérésekkel összhangban) kalcium-szilikátok

részleges kiválására utalt. Alacsonyabb hőmérsékletnél a kioldott anyagmennyiséggel jellemezhető száloldódás és mikroszkópi vizsgálattal megfigyelt morfológiai változás nagymértékben csökkent.

Войнаровитч-не, Х. И.: Характеристики водяной коррозии неорганических синтетических волокнистых материалов

I. Испытание базальтовой ваты

V a r b e t e b e l y o i z u c h e n o v l y a n i e n e k o t o r y k f a k t o r o v n a v o d n y u j u k o r r o z i o n u v o l o k n i s t y k m a t e r i a l o v p r i n e p r e r y v n o j i k v a z i n e p r e r y v n o j o b r a b o t k e, t e m p e r a t u r a k 40, 70 и 105 °C и соотношении материал-вода 1:40. Былo y c t a n o в л e н o, ч т о б e z c м e н ы д e c t и л л и р o в а н н o j в o d ы п p o c e c c p a c t в o р e н и я б a з a л ь т o в o г o в o л o k n a п o и c т e ч e н и я o п р e д e л e н н o г o в р e м e н и п o л н o c т ь ю б л o k и р y e т c я, ч т о м o ж e т б ы т ь п р и п и c a н o и н г и б и т o р н o м y в л и я н и ю г и d p o c и л и k a t o в к a л ь ц и я, н a x o д я щ и x c я в p a c t в o р e. X и м и ч e c к и j a н a л и z ф и л ь t p a t a п o c л e 100 ч a c o в o j o b r a b o t k и п p и 105 °C y k a з ы в a e т c o o т в e т c t в e н н o и з м e р e н и я м p H и п p o в o d и м o c t и - n a ч a c т и ч н o e в ы д e л e н и e c и л и k a t a k a л ь ц и я.

P r и б o л e e н и z k o j t e m p e r a t y p e p a c t в o р и м o c t ь в o л o k n a, k o t o p a j m o ж e т б ы т ь o x a t a k t e р и з o в a n a k o л и ч e c t в o m p a c t в o р и в ш e г o c я m a t e r и a l a, a t a k ж e m o р ф o л o г и ч e c k и м и и з м e н e н и я м и, н a б л ю д a e м ы e c п o м o щ ь ю м и k p o c k o п a, з н a ч и т e л ь н o c н и ж a e т c я.

Frau Wojnárovits, Hrapka Ilona: Charakterisierung der wässrigen Korrosion von anorganischen synthetischen Faserstoffen, I. Untersuchung von Basaltwolle

I n d i e s e r A r b e i t w u r d e n d i e E i n f l u s s f a k t o r e n d e r w ä s s r i g e n K o r r o s i o n v o n F a s e r s t o f f e n b e i 105, 70 und 40 °C

mit dem 1:40 Stoff-Wasser Massenverhältniss während kontinuierlicher und kvasikontinuierlicher Behandlung studiert.

E s w u r d e f e s t g e s t e l l t, d a s s s i c h d e r L ö s u n g s v o r g a n g d e r B a s a l t f a s e r n a c h e i n e r b e s t i m m t e n Z e i t o h n e d e n d e s t i l l i e r t e n W a s s e r t a u c h a b b l o c k i e r t, w a s m i t d e r I n h i b i t o r w i r k u n g d e r i n d e r L ö s u n g b e f i n d l i c h e n K a l z i u m - H y d r o s i l i k a t e n e r k l ä r t w e r d e n k a n n.

N a c h 100 S t. B e h a n d l u n g b e i 105 °C h a t d i e c h e m i s c h e A n a l y s e d e s F i l t r a t e s a u f d i e p r o p o r t i o n a l e A u s s c h e i d u n g v o n K a l z i u m - S i l i k a t e n (i n Ü b e r e i n s t i m m u n g m i t d e n p H u n d L e i t f ä h i g k e i t s m e s s u n g e n) h i n g e w i s e n.

B e i n i e d r i g e r e r T e m p e r a t u r h a t d a s m i t d e r a u s g e l ö s t e n S t o f f m e n g e c h a r a k t e r i s i e r t e F a s e r l ö s e n u n d d i e d u r c h M i k r o s k o p i e b e o b a c h t e t e Ä n d e r u n g i n g r o s s e m M a s s a b g e n o m m e n.

Wojnárovitsné-Hrapka, Ilona Aqueous Corrosion Characteristics of Artificial Inorganic Fibrous Materials, I. Examination of Basalt Wool

F a c t o r s c o n t r o l l i n g t h e a q u e o u s c o r r o s i o n w e r e s t u d i e d u s i n g c o n t i n u o u s o r s e m i - c o n t i n u o u s t r e a t m e n t, a 1:40 f i b r e : w a t e r r a t i o a t 105, 70 and 40 °C. I f t h e d i s t i l l e d w a t e r i s n o t c h a n g e d, t h e d i s s o l u t i o n o f t h e b a s a l t f i b r e i s d i s c o n t i n u e d a f t e r a t i m e, d u e t o t h e i n h i b i t i n g e f f e c t o f d i s s o l v e d c a l c i u m s i l i c a t e h y d r a t e s. A f t e r a 100 h, 105 °C t r e a t m e n t t h e c a l c i u m s i l i c a t e h y d r a t e s a r e p a r t l y p r e c i p i t a t e d f r o m t h e s o l u t i o n a s p r o v e d b y t h e c h e m i c a l a n a l y s i s, p H a n d c o n d u c t i v i t y o f t h e f i l t e r e d s o l u t i o n. A t l o w e r t e m p e r a t u r e s t h e d i s s o l u t i o n r a t e i s m u c h s l o w e r, s h o w n b y m o r p h o l o g i c a l c h a n g e s u n d e r t h e m i c r o - s c o p e, a n d t h e a m o u n t o f d i s s o l v e d m a t e r i a l.

A világ szilikátiparából

Índiában kerámiaszálüzem létesül

A Tamil Nadu tartományban fekvő Ranipet városban a Carboundum Universal Ltd, Madras leányvállalataként a Murugappa Morganite Ceramic Fibres Ltd. angol vállalat (a Triton Kaowool gyártója) kerámiaszál üzem építését kezdte el. Az üzem indítását 1984 végére tervezik.

(Amer. Ceram. Soc. Bull. 1984. 2.)

Kínai kaolinvásárlás az USA-ból

A Georgia Kaolin Co. Inc. kaolin szállítmányt küldött Kínába papíripari felhasználásra. Ez az első alkalom, hogy kínai papírgyár amerikai kaolint használ.

(Amer. Ceram. Soc. Bull. 1984. 2.)

Görög tűzállóanyagbányászat és termelés

A görög Scalitiri csoport 1984. I. negyedévi eredményei igen pozitívak. A nyers magnezit termelés 21,3%-kal, az égetett magnezit és magfolt termelés több, mint 30%-kal bővült az előző év azonos időszakához képest.

Krómérc termelésük több, mint 46%-kal haladja meg az előző évit, míg tűzállóanyagokból közel 30%-kal állítottak elő többet. A helyi üzemek

lényeges fejlesztése nélkül a termelés 15–40%-kal emelkedett.

A csoport új vezetősége elsősorban a magasabb minőségű magnezitek termelését tűzte feladatul. Bíralták a korábbi vezetés termelési- és piacpolitikáját is. Helytelenítették, hogy a költségesebb tűzálló téglá gyártásával szemben az ömlesztett tűzállóanyagok termelését helyezték előtérbe. Megerősítették, hogy a Fimisco a meglevő hosszúlejárátú megállapodásnak megfelelően szállítani fogja a bauxitot Romániába.

(Industrial Minerals, 1984. 5.)

Új francia tűzállóanyaggyártó vállalat

Az angol Vesuvius Crucible Co. of Newmilns/Ayrshire tűzállóipari cég megvásárolta a Lafarge Refractaires észak-franciaországi Feignies-i olvasztott szilika termékeket előállító üzemét. Az új vállalat neve Vesuvius SA lett. A tervek szerint a franciaországi telepen a Vesuvius acélipari felhasználásra kerülő grafit és tinföld bázisú tűzállóanyagok gyártását is megkezdi majd, szélesítve európai tevékenységét.

(Industrial Minerals, 1984. 5.)

Új módszer azbeszt nedves feldolgozására

A Woodsreef Mines Ltd. és az Imperial Chemical Industries Australia Ltd. közösen fejlesztettek ki eljárást az azbeszt nedves feldolgozására. Az új kétlépcsős módszer szerint először a krizotil azbesztet pépessé törik össze és így iszapos formában osztályozzák, szeparálják. Ezt követően hidrociklonokban tisztítják és végül víztelenítik. Az ausztráliai Barraba-ban 1985-ben nyitják meg azt az azbeszt bányát, amelyben az új módszer szerint termelnek majd. A beruházás költségét 12 M AUD-ra teszik.

A bányát a Chrysotile Corp. of Australia Pty (a Woodsreef leányvállalata) üzemelteti majd és az újrainyitott bányában a korábbi 12 év termeléséből megmaradt 25% azbeszt hulladékot dolgozzák fel. A várható éves termelést 20 kt-ra teszik, de az igényeknek megfelelően évi 40 kt-ra is fejleszthetik a termelést. Az új módszer segítségével csaknem teljesen kiküszöböljük a környezetvédelmi problémákat. Az 5R és 6 D minőségű pelletizált azbesztet bízható kísérletek után elsősorban az USA, Thaiföld, Malaisia és Ausztrália piacán kívánják elhelyezni.

(Industrial Minerals, 1984. 5.)

Kristályszemcsékből álló diszperz rendszerek üvegekben és mázakban

DUMA GYÖRGY

Magyar Iparművészeti Főiskola, Budapest

Az üvegbe ágyazott apró kristályokat tartalmazó hemation- és aventurinüvegek, valamint az azoktól alig elválasztható aventurinmázakkal összefüggő kérdéseket kiterjedt irodalom tárgyalja. A közlemények többsége a múlt század második felében és azt megelőző időben jelent meg, ezért azok nehezen hozzáférhetők, ma már alig ismertek. A tanulmány célja a csaknem feledésbe ment irodalom felhasználásával a sajátos üvegek és mázak fejlődésének történeti áttekintése és azzal kapcsolatban technológiájuk ismertetése.

1. Kristályzárványok képződése üvegekben és mázakban

Ismeretes hogy az üvegek és a mázak azonosan „olyan olvasztás útján kapott szervesetlen termékek, amelyek kristályosodás nélkül jutottak szilárd állapotba” [1]. A termodinamikai fáziselmélet szerint azonban adott hőmérsékleten és nyomáson valamely anyagnak csak egy fázisa lehet stabil [2]. Ezért ebben az értelemben az üvegekkel azonosan a mázak is instabil állapotban vannak és hajlamosak a kristályosodásra. Az üveges állapot megszűnését eredményező kristályosodás — az üvegtelenedés — folyamata közönséges hőmérsékleten rendkívül lassú, megfelelő körülmények között meggyorsulhat [2].

Hibamentes, tökéletesen izotrop üvegek nem állíthatók elő, mindig előfordulnak olyan helyek hol anyagukban bizonyos fokú rendezettség van [3]. Rendezett helyeket képezhetnek egyes olvasztási maradékok, — közöttük fémek és azok oxidjai melyek később mint a kristályosodás kiindulópontjai, kristálymagokként — szerepelhetnek [4]. Kezdetben kolloid méretű részekből álló nagy diszperzitásfokú rendszerek „piroszok” alakulnak [5] [6], majd a kristályok növekedésével mikroszkópos vagy annál nagyobb méretű szemcséket tartalmazó durva diszperz rendszerek képződnek. A lehűlés folyamán mind az üvegekben mind a mázakban, az aktiválási energia gyors növekedésével a kristályok növekedése mindaddig fokozódhat, amíg az olvadék ugyancsak jelentős mértékben fokozódó viszkozitása azt meggátolja. Általánosan ismert, hogy a megmerevedő üvegszerkezet, magába zárhat különböző anyagokat, fel nem tárodott ásványszemcséket, gázbuborékokat, és így zárványokat alkothatnak az olvadékban képződött kristályok is. Mivel ebben az esetben a kristályok kiválásával az üvegszerkezet változatlan marad, azért kétségtelen, hogy a leírt folyamatot az üvegtelenedéssel azonosítani nem lehet [5].

Az üvegekben és mázakban a fémek különböző diszperzitásfokú rendszereket képezhetnek. A réz

nemesfémekhez hasonlóan kolloid szemcsékből álló diszperz rendszert „pyrosolokat” is alkothat. Nem teljesen tisztázott, hogy ez utóbbi üvegek rubinpiros színét a kolloid méretű rézkristályok vagy a vörös színű rézoxidul (Cu_2O) esetleg rézoxidulszilikát okozza [5]. Kétségtelen, hogy a rézrubinüvegek és a rézhidroszolok optikai tulajdonságai azonosak [7]. Éppen ezért a rubinpiros üvegek színét elsősorban a kolloid méretű rézszemcsék jelenlétével magyarázzák [8]. A vörös színezék kristályos jellegét röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolták. A kolloid szemcsék növekedése az üvegolvadékban azonosan történik mint a kristályok növekedése a túlhűtött folyadékban [9].

A rézből álló diszperz rendszerek folyamatos átmenetet képeznek a rubinüvegtől a mesterséges aventurinig. A réz kolloid diszperz rendszert képez a rézrubinüvegben, durva diszperz rendszerben található az opak cinóberpiros hemationüvegekben valamint az aventurinüvegekben és kivételesen mázakban [10].

2. Hemationüvegek

2.1 Történelmi áttekintés

Azoknak az üvegeknek, amelyekben a réz mikroszkópos méretű szemcsékből álló durva diszperz rendszert képez, jellegzetes képviselői az átlátszatlan cinóberpiros üvegek. Ezek már a régi egyiptomi és alexandriai üvegek között is megtalálhatók, különösen jól ismertek a római korból [11]. Ezt az üveget a rómaiak elsősorban mozaikkövekhez használták fel, obszidián helyett ékkövekhez is feldolgozták a „gemmas vitreas” megjelölés gyakran olvasható [12, 13].

Az átlátszatlan cinóberpiros üvegeket C. S. Plinius a „Naturalis historiae” könyvében obszidiánhoz hasonlíttja: „Az üvegek fajtái közé sorolható az obszidiánszerű is, mely Obsius által Aethiopiában talált teljesen fekete kőhöz hasonló sokan drágaköveket metszenek belőle, abból magamnak is van egy mellszobrom, mely az isteni Augustust ábrázolja ... az obszidián sokkal előbb ismert mint ahogyan most üvegből hamisítják... Készül a színezés meghatározott módjával étkezéscsészék számára alkalmas obszidiánszerű teljesen piros és átlátszatlan üveg melyet hemationnak neveznek” [13]. E megnevezés napjainkban is általánosan elfogadott, használatos a porporino és a régebbi irodalomban — átlátszatlan anyaguk miatt — a „paszta” megjelölés [15].

A hemationüvegek mindig átlátszatlanok, színük a cinóberpiros árnyalataiban változó, erezetet, foltos elszíneződést nem tartalmaznak. Felületük zsír-

fényű, törésük kagylós, szilánkjainak az egész anyaggal azonos színe van. A szabadszemmel homogénnek tűnő hemationüvegekben mikroszkóp alatt számos egyenletesen elosztott rézkristály figyelhető meg [14].

Feltehető, hogy a cinóberpiros — rézkristályokat tartalmazó — üvegek technológiai hagyományai a középkorban még évszázadokig tovább éltek. Legkorábbi említésük, Heraclius „De coloris et artibus romanorum” — valószínűleg a 9. században megjelent — művében található: „... akarod hogy az vörös legyen úgy készíts nem tökéletesen égett hamut a következő módon. Végy rézreszeléket és égesd azt porrá, tedd azt az edénybe és piros üveg keletkezik, melyet mi gallineumnak nevezünk” [16]. A 11. században — a Helmershausen an der Diemel-i kolostorban — élt Theophilus Presbyter benedekrendi szerzetes [17] a gyakran forrásanyagul szolgáló „Schedula diversarum artium” írója, már csak a római építészeti emlékek alapján ismerte a hemation üveget: „A pogányok régi épületeiben levő mozaikokban az üveg, különböző fajtái találhatóak ... piros színű nem átlátszó, hanem tömör mint a márvány” [18]. Ennek ellenére meglepő módon a 17. századból fennmaradt e sajátos üveg készítésének viszonylag részletes leírása. R.P. Neri 1663. évben kiadott „Ars vitraria” művében [18] szereplő üvegösszetétel és technológiai leírás — melyet J. Kunckel is közöl a „Glasmacherkunst” című könyvében (20) kétségtelenül hemationüvegre vonatkozik: „Miután minden megolvadt, veszünk finoman eldörzsölt izzított vasat és kiszemcsére porított vasrevét — azután ebből a porból körülbelül négy latot veszünk és azt a megtisztult üveghez adjuk és jól összekeverjük ... sötétsárga színe legyen. Amikor ez a szín megjelenik, úgy megfelelő, akkor végy másfél lat vörösrezet, mely izzítva és porítva legyen; ha ezt a fent említett üvegbe tesszük és többször megkeverjük, akkor megjelenik a vérpiros szín...” [20]. J. Kunckel említett könyve hitelességének alátámasztására azt állítja, hogy azt Isaco Hollando ismert középkori üveghamisító hátrahagyott írásai nyomán állította össze. A rézrubinüvegekkel elért eredményei alapján, — melyekért XI. Károly svéd királytól nemesi rangot nyert — valószínű az az állítása, hogy ismerte a hemationüvegek közülnél megfelelőbb összetételét. Ennek bizonyosságául írja: „mivel azt gyakran készítettem”. Ezt az üvegkeveréket azonban nem közli mert: „sok időbe, fáradságba és munkába került, és az egy nagyon ritka dolog” [20].

A berlini Gewerbemuseumban levő üvegdobozok alapján feltételezik, hogy egykor a vatikáni műhelyben is készítettek cinóberpiros átlátszatlan hemationüvegeket [21].

A hemationüvegek készítésével későbbi időben felhagytak, az üvegkerék összetétele és készítésének technológiája feledésbe ment és ezt követően több száz évig, 1847-ben történt újrafelfedezésükig ismeretlen maradt [22, 23].

A múlt században a mozaikgyárak más üzembiztosabb technológiával, réz helyett arany színezéssel porporino néven hasonló, színében az eredetitől kissé eltérő üveget állítottak elő. Ennek előállításai költségei azonban jelentősek voltak. Ez utóbbi üvegeknek az ára 1848-ban huszonötszöröse volt az eredeti réztartalmú hemationüvegeknek [24].

2.2 Természettudományos vizsgálatok és technológiai kísérletek

E sajátos üvegek anyagi tulajdonságainak megismerésére mennyiségi kémiai elemzéseket és ásványtani (mikroszkópi) vizsgálatokat végeztek. Az irodalomból mindössze három ókori hemationüveg kémiai összetétele ismert. Az első kémiai vizsgálatot 1789-ben a Villa Tiberiusból (Capri) származó mozaikanyagon végezték [25], a következő 1836-ból ismert, az alsóegyiptomi Kanobos (Canopus) romjából felszínre került „purpur email” üveget vizsgálták [26], a harmadik anyagvizsgálatot 1844-ben végezték ennek anyaga Pompeji-ből származó üvegrög volt [22, 23]. Az elemzéseknél nyert értékeket táblázatban foglaltuk össze. Az egyes számoszlopok felett zárójelben levő számokkal az elemzést ismertető közleményre hivatkoztunk (1. táblázat).

1. táblázat

Ókori hemationüvegek kémiai összetétele

Elemző	Klaproth [25] 1798	Mercanton [26] 1836	Pettenkoffer [22] 1844
Szilíciumdioxid	71,0	43,9	49,9
Natriumoxid	—	—	11,5
Kalciumoxid	1,5	—	7,2
Magnéziumoxid	—	—	0,9
Ólomoxid	14,0	35,7	15,5
Rézoxid	7,5	13,1	11,0
Vasoxid	1,0	1,6	2,1
Alumíniumoxid	2,5	—	1,2

Az elemzési adatok eltérései alapján feltételezték, hogy az üvegkeverékek egyik összetevője változó összetételű rézsalak volt [25].

A mennyiségi kémiai elemzésekkel ellentétben a mikroszkópi vizsgálatok messzemenő hasonlóságot mutattak. A különböző hemationanyagokban mikroszkóp alatt áteső fényben közel azonos méretű túlnyomóan négyzetes vagy hatszögletű átlátszatlan kristályok voltak megfigyelhetők. Ráeső fényben a kristályok helyzetüktől függően élénk piros színűek, vagy fémesen csillogóak voltak [14].

A hemationüvegek beható természettudományos vizsgálatára és módszeres technológiai kísérletekre azt követően került sor, hogy I. Lajos bajor király 1844-ben tudósokból és művészekből álló csoportot küldött Pompejibe. Feladatuk volt többek között az ókori művészeti technikákra vonatkozó adatok gyűjtése [22].

Pompejiben a hemationüvegeket mozaikpadlóknál, falba ágyazva és önálló rögök alakjában találták [24]. A vizsgálatokat 12–15 ml térfogatú (kb. 50 g tömegű) szabálytalan alakú, élénk cinóberpiros színű üvegrög kisebb töredékén végezték. Kémiai összetételét táblázatban ismertetjük (1. táblázat 3. oszlop). Azt tapasztalták, hogy a pompejiből származó hemation kis mennyisége lángban lágyulásig hevítve és hirtelen lehűtve — az obszidiánhoz hasonló — fekete színű üveggé alakul. Ha hűtése nem túl gyorsan történt akkor barna színű üveg keletkezett. Ez utóbbi anyagot lágyulásig hevítve és igen lassan hűtve ismét a kiindulási anyagnak megfelelő cinóberpiros üveget nyertek [22].

A hemationüvegek hőkezelésénél tapasztalható sajátosságait C. S. Plinius is hasonlóan jellemezte: „Az üveget száraz puha fával főzik réz és szóda hozzáadásával, a kemencében megszakítás nélkül miként az ércet olvasztják akkor mély fekete színű üveget nyernek ... az üveget műhelyben ismét megolvasztják és akkor az megfestődik” [27].

Laboratóriumi körülmények között sikeres kísérleteket végeztek 1847-ben a hemationüvegek előállítására. Az üvegkeverék összetétele jól megközelítette az elemzéssel nyert korábbi értékeket (2. táblázat 1. oszlop). A 159 g üvegkeverékből olvasztott szintelen üveghez, 25 g rézrevét és később több részletben 22 g vasrevét adtak. Az olvadáskból lassú lehűlés után májbarna színű üveg képződött. Ez utóbbi újraolvasztása és igen lassú hűtésével a hemation-üvegekkel azonos átlátszatlan piros színű üveget nyertek. A barna színű termék sűrűsége $3,247 \text{ g/cm}^3$, az ugyanabból képződött piros színű üvegé várhatóan magasabb, $3,5527 \text{ g/cm}^3$ volt [22]. A különböző hemationüvegek sűrűségére: $3,540$ [27] és $3,495 \text{ g/cm}^3$ [22] értékeket határoztak meg. Később 1867-ben az előzővel azonos összetételű szintelen üvegből és egyező technológiával másoknak is sikerült a hemationüveg előállítása [28, 29].

2. táblázat

Kísérleti hemationüvegek üvegkeverékeinek összetétele

	1.		2.	
	sr.	%	sr.	%
Kovaföld	100	45,0	100	40,0
Mész égetett	11	4,9	10	4,1
Magnézia égetett	1	0,5	0,5	0,2
Ólomgélét	33	14,9	44	16,3
Szóda	50	22,5	60	24,5
Rézreve	25	11,3	30	12,2
Tímföld	—	—	2	0,8
Vasreve	2	0,9	3	1,2

A római hemationüvegeknek ritkán barnás-vörös színű változatai is előfordulnak. Vannak akik ezeket Ziegelglas-nak nevezik. Csak késői időben ismertek, korallók utánzására kizárólag ezt az üveget használták [21]. Mikroszkóp alatt megfigyelhető, hogy az üvegbe ágyazott kristályok nagyobb méretűek mint a korábbi hemationüvegekben és így azok mintegy átmenetet képeznek az aventurinüvegekhez [21].

3. Aventurinüvegek

3.1 Történelmi áttekintés

A hemation és az aventurinüvegek között a rézkristályokból álló diszperz rendszer azonossága miatt szoros kapcsolat van. Ezen belül a különbség a kristálméretetek jellegzetes eltérésében jut kifejezésre. Azokat az üvegeket melyekben a réz, esetleg más fém, vagy azok oxidja mikroszkóposnál nagyobb méretű szemcsékből álló diszperz rendszert alkot aventurinüvegeknek nevezik.

Vannak akik az aventurin nevet az olasz „aventura” — véletlen — szóból származtatják, mely

utalna az előállításukkal kapcsolatos nehézségekre [3] vagy esetleg a felfedezésük körülményeire. Sokkal valószínűbb, hogy a megnevezés az aventurin ásványtól származik, melynek külső jegyeit messzemenően tükrözik. Erre utal az ásványtól való megkülönböztetést kihangsúlyozó, általánosan használt „mesterséges aventurin” megjelölés [15]. Használatosan a kristályok anyagára vonatkozó réz-, króm-, vas-, vagy ritkábban, a fémcsillogásra utaló aranyaventurin megnevezés is [3].

Az aventurin ásványt a fanerokristályos kvarcfajták csoportjába sorolják. Színe sárga, vörös vagy barna, belsejében apró aranyosan csillogó pontok látszanak. Ez utóbbiak részben benőtt színes csillámpikkelyektől, részben az igen finom hajszálrepedéseket borító vasoxid lepeltől származnak, különösen csiszolt felületeinek sajátos a ragyogása.

A féldrágakövek csoportjába tartozik, régmúlt időktől napjainkig dísz tárgyak és ékszereknek dolgozzák fel [30].

A mesterséges aventurin ragyogását — az aventurinásványtól alapvetően eltérően — az üvegbe ágyazott finom csillogó fém pikkelyek, rendszerint apró rézkristályok okozzák. Ezekben az üvegekben a szabad szemmel is észlelhető kristály zárványok különösen ráeső fényben apró ragyogó pontoknak látszanak. Úgy tűnik mintha az üvegbe aranyosan vagy ezüstösen csillogó port kevertek volna.

Meglepő, hogy a hemationüvegek és az aventurin-üvegek előzőekben kifejtett szoros kapcsolata ellenére az ókori üvegek között mesterséges aventurin ezideig nem ismert, azokra középkori forrásanyagban sem található utalás. Későbbi időben nem említi ezeket sem könyvében J. Kunckel [20] sem. Ennek ellenére vannak akik szerint az aventurinüvegek felfedezése a 13. században Velencében élt Christoforo Briani és Domenico Miotti nevéhez fűződik [31]. Mindketten az üvegből készített drágakő utánzataikkal váltak híressé. Feltehető, hogy ezek között a „természetes ásvány csillogását messze felülmúló” mesterséges aventurint is készítettek [15]. Ezeknek az üvegeknek az előállításával későbbi időben is csak Velence melletti Muranóban élt néhány család foglalkozott, innen a „velencei aventurin” megnevezés is. Ez utóbbi helyen 1872-ben már csak a Bigaglia műhelyben készítettek aventurinüvegeket [31].

Ebben az időben Európában már volt néhány sikeres próbálkozás máshol is. Így a sziléziai Schreiberhan-i Josephinhütte az 1873. évi Bécsi Világkiállításon nagyobb aventurinüveg tömböt is kiállított [15]. Kísérleti jelleggel Magyarországon is készítettek ilyen üvegeket. Nagyobb mennyiségben jó minőségű aventurinüvegeket azonban továbbra is csak Muranóban állítottak elő.

3.2 Természettudományos vizsgálatok és technológiai kísérletek

A mesterséges aventurin előállításának kérdése a múlt században az érdeklődés középpontjában állt. Előállításával a műdrágakövek készítői is foglalkoztak. A bécsi gyémánt utánzatairól híressé vált Josef Strasserről „strass”-nak elnevezett ólomkristály-üvegekből igen szép aventurin utánzatokat készí-

tettek. Dounalt-Wieland, aki Franciaországban meghonosította a műdrágakövek készítését, és 1819-ben elnyerte a Société d'encouragement pour l'industrie National díját, igen nagy gyakorlatot igénylő sajátos technológiát alkalmazott. Az általa összeállított két „strassüveg” keverékéből vasoxid hozzáadásával könnyen olvadó barna színű üveget állított elő, majd a megolvadt üvegbe, ugyanazon üveg porított anyagának laparannyal összedörzsölt kis mennyiségét keverte. E technológiánál 12,3 font (kb. 7 kg) aventurinüveg előállításához 100 laparanyat dolgoztak fel [32].

Mindinkább bizonyossá vált azonban, hogy az üvegek csillogása nem az üvegbe vitt idegen anyagoktól, mint aranypor, laparany, vagy csillámtól származik [33]. Már korán felismerték, hogy az aventurinüvegek kristályzárványainak és a rézkohók termékében levő kristályoknak azonos alakjuk van, s így ennek alapján is feltehető volt, hogy az üvegekben is rézkristályok vannak [33].

A velencei aventurinüvegek anyagi sajátosságainak megismerésére meghatározták kémiai összetételüket és behatóan vizsgálták az üvegbe ágyazott kristályokat. A legelső mennyiségi kémiai elemzést 1843-ban végezték [34], melyet több hasonló vizsgálat követett [15, 32, 34–41]. Ezek eredményeit táblázatban foglaltuk össze. A számoszlopok felett zárójelben levő számokkal az előzőkkel azonosan az elemzést ismertető közleményre utaltunk (3. táblázat). A vizsgálatok jól szemléltetik, hogy az aventurinüvegek kémiai összetételében a jellegzetes azonosságok mellett, nem elhanyagolható eltérések is vannak.

Ugyanakkor a velencei aventurinüvegek messze nem olyan hasonlóságot mutattak a kristályzárványok mikroszkópi vizsgálata alapján. A „szabályos háromszögű táblaalakú kristályosodást” már korábban megfigyelték [33]. Kétségtelenné vált, hogy a mesterséges aventurin fémesen ragyogó zárványai a hemationüvegekkel azonosan rézkristályokból állnak. A kristályok többsége vékony lemezeket képez, alakjuk: egyenlőoldalú háromszög — rendszerint levágott

csúcsokkal — gyakran szabályos hatszög, kivételesen négyzet [15]. Előfordulnak oktaeder és romboederes alakok is [3]. Megfigyelték, hogy amíg a hemationüvegben a kristályok többnyire poliederek, addig a velencei aventurinban főleg lemezek alakjában képződnek. Mikroszkóp alatt áteső fényben a kristályok átlátszatlanok, ráeső fényben erős pleokroizmust mutatnak, fémesen sárgák vagy tűzpirosak [15].

A különböző színű velencei aventurinüvegek sűrűségére a következő értékeket nyerték: 2,70 (zöld), 2,63 (barna), 2,69 (vörös), 2,61 (apró krist.), 2,76 g/cm³ (igen apró krist.) [41].

Először hemationból sikerült 1845-ben laboratóriumi körülmények között aventurinüveget előállítani. Az első kísérleteknél a hemationüveg összetételének kisebb változtatásával, alacsonyabb olvadási üveget állítottak elő (2. táblázat 2. oszlop). „Ez az anyag, már a kemencében történt első lassú lehűlés után a sárgás üvegben számos piros pontot mutatott. A csiszolás és fényezéskor ugyanezekből túalakú prizmás kristályok pazar nyalábjai tűntek elő” [22]. Az új anyagot bemutatták I. Lajos bajor király építészének Klenze-nek is és úgy tervezték, hogy azt nagyszabású építkezéseiknél felhasználják. A későbbi kísérleteknél a hemation kovasavtartalmát részben bórsavval helyettesítették, amivel az üveg viszkozitása tovább csökkent, és ezzel még kedvezőbb feltételeket biztosítottak a kristályosodás számára. Ilyen módon két üveget állítottak elő, amelyekben lassú lehűlés után apró fémesen csillogó pleokroizmust mutató kristályok voltak láthatók (4. táblázat). Különösen a csiszolt felületeken: „a sötét háttérben csillogtak, mint a csillagok a természetes háttérben...”, ezért ezt az üveget „astralit”-nak nevezték el [22]. Később 1867-ben hemationból kiindulva mások is megkísérelték az aventurinüveg előállítását. Feltételezték, hogy a hemation rézoxidüveg, amely rézoxidüvegre és rézre bomlik és ezért abból közvetlenül mesterséges aventurin nyerhető [28]. Az 1854-ben a müncheni, Allgemeinen Ausstellung deutscher Industrie- und Gewerbezeugnisse alkalmával a he-

Velencei aventurinüvegek kémiai összetétele

3. táblázat

Elemző	1. Schneder- mann [34] 1843	2. Peligot [35] 1846	3. Kersten [39] 1847	4. Levol [38] 1861	5. Hautefeuille [38] 1861	6.	7.	8. Salvetti [40] 1869
Szilíciumdioxid	65,2	67,7	67,3	60,5	60,4	61,6	60,7	67,3
Foszforsav	1,5	ny.	—	—	—	—	—	—
Bórsav	ny.	—	—	—	—	—	—	—
Rézoxid	3,0	—	—	4,8	4,0	5,0	3,9	—
Réz	—	3,9	4,0	—	—	—	—	4,0
Ónoxid	ny.	2,3	2,3	—	2,5	—	—	2,3
Ólomoxid	—	1,1	1,0	—	0,7	—	—	1,0
Vasoxid	6,5	3,5	3,4	3,7	2,5	4,2	4,9	—
Vasoxidul	—	—	—	—	—	—	—	3,4
Alumíniumoxid	ny.	ny.	ny.	2,2	3,7	2,3	—	—
Magnéziumoxid	4,5	—	—	—	0,1	—	—	—
Kalciumoxid	8,0	8,9	9,0	6,8	8,6	5,9	8,6	9,0
Nátriumoxid	8,2	7,1	7,0	22,0	11,3	21,0	21,9	7,0
Káliumoxid	2,1	5,5	5,3	—	5,7	—	—	5,3
Mangánoxidul	—	—	—	—	0,2	—	—	—

4. táblázat

Astralitüvegek üvegkeverékeinek összetétele

	a.	b.
Kovaföld	80	80
Ólomgelét	120	110
Szoda	72	72
Mész égetett	—	5
Rézreve	24	26
Borax olvasztott	18	18
Vasreve	2	2

mation-, astralit- és aventurinüvegeket közösen Glas-Porphyr néven mutatták be. A bírálóbizottság jelentésében olvasható: „Az aventurinüvegnek nevezett jelenség megtalálta új értelmezésében végleges és való magyarázatát... Immár az ipar feladata, hogy ezt a találmányt mely elve szerint — ... — teljesen és könnyen elsajátítható birtokba vegye...” (22). Kétségtelen, hogy a tárgyalt üvegek képződésének alapvető kérdéseit a laboratóriumi körülmények között folytatott kísérletek tisztázták, ipari előállításuk megvalósítása azonban továbbra is számos nehézséggel járt.

Több tanulmány számolt be arról, hogy 1846-ban sikerült közvetlenül színtelen üvegből aventurinüveget előállítani. Az eljárásnál „300sr. üvegtörmélék, 40 sr. rézoxidul, 80 sr. vasreve keverékét ... 12 órán keresztül kell olvasztani, és azután nagyon lassan hűlni hagyni.” Az üvegben a réz szabályos oktaederekben kristályosodott „azonosan a velencei aventurin”. Megjegyzik azonban azt is, hogy igen nehéz olyan üveget előállítani amelyik „fényes és a kristályok egyenletesen vannak elosztva” [42, 43, 44]. A kísérlet sikerét többen kétségbevonták első sorban az üveg réz és vastartalma miatt: „az aventurin utánzásához csak mintegy felét szabadna venni ezeknek az anyagoknak” [32].

Az irodalomból több olyan üvegkeverék összetétele ismert amelyekből, — a közlemények állítása szerint — aventurinüveg nyerhető. Ezek közül csak hármat ismertetünk, azokat melyeket 1861-ben végzett sikeres kísérleteknél alkalmaztak és melyekre ezért egykor sokan hivatkoztak (5. táblázat 1.—3. oszlop) [15,

5. táblázat

Aventurinüvegek üvegkeverékeinek összetétele

	1.	2.	3.	4.
Tükörüveg St. Gobinból*	2000	—	1200	—
Homok	—	1500	600	200
Kréta	—	357	—	50
Szoda égetett	—	801	650	100
Hamuszír	—	143	—	—
Kálisálétrom	200	200	200	—
Vasoxid	60	—	—	—
Rézreve	125	125	125	—
Káliumbikromát	—	—	—	40

* A St. Gobin-i tükörüvegek átlagos kémiai összetétele:

Szilíciumdioxid	71,1
Nátriumoxid	12,4
Kalciumoxid	15,5

38]. A keverékben szereplő réz mennyisége miatt az olvasztás után nyert kékes-zöld színű üvegekből a következő technológiával állították elő az aventurin üvegeket. A rézoxid redukciója céljából a megolvadt üvegbe vasreszeléket adagoltak. Ennek mennyiségét $6 \text{ CuO} + 2 \text{ Fe} = 3 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ összefüggés alapján határozták meg, tehát 125 sr. rézhez 37,6 sr. vasat vittek az üvegbe [15]. A vasreszeléket több részletben adták a megolvadt üveghez és azt abban gondosan elkeverték [45]. A redukciós folyamat befejeztével vörös színű üveg képződött. A reoxidáció meggátlása céljából a letakart olvasztótégelyt még hamuval is befedték, majd igen lassan — 24 óráig — hűtötték. Ez idő elteltével kristályos üveg keletkezett, „a vörös színű üveg aventurinra alakult” [38].

Hasonlóan apró csillogó kristályokat magabazáró üveget 1865-ben krómoxiddal is sikerült előállítani és azt krómaventurinál neveztek el. A zöld színű üvegben levő kristályoknak ráeső fényben ezüstös csillogása van, „amelyet csak a gyémánt mul felül ... a zöld aventurin előállítása messzemenően könnyebb a velenceinél. Az előbbi olvadáskor, míg az utóbbi a lehűléskor képződik” [47]. Előállításánál mészszegegy, jelentős káliumbikromát tartalmú üvegkeveréket alkalmaztak, melyből olvasztás után közvetlenül számos ezüstösen csillogó krómoxidkristályt magabazáró zöld színű üveget nyertek (5. táblázat 4. oszlop) [47]. A káliumbikromát ízzításakor — már az üveg olvadását megelőzően — nehezen feltáródó apró szabályos hatszögű lemezekből álló kristályos krómoxidra alakult. A krómoxidnak csak mintegy 3%-a oldódik az üvegben, a többsége kristályzárványokat alkot. Napjainkban is „a krómoxid korlátozott oldhatóságát használják fel az üvegiparban az úgynevezett aventurin (drágakőutánezat) előállítására” [46]. A leírt eljárásnál megfelelőbbnek bizonyult — a káliumbikromát helyett — közvetlenül kristályos krómoxidot vinni az üvegbe. Az üveg halványzöld színét „színező fémoxidokkal” lehet tetszés szerint színezt. Az 1867. évi Párizsi Világkiállításon az egyik csehországi gyár mutatott be néhány krómaventurinüvegből készített vázát [15].

Az 1876. és 1877. években végzett kísérletek során — laboratóriumi körülmények között — sikerült az üvegekben a réz- és krómoxidon kívül további fémoxidok kristályos alakját előállítani [48, 49], és ezzel a mesterséges aventurin előállításának lehetőségeit kiszélesíteni.

4. Aventurin kristálmázak

4.1 Történelmi áttekintés

Megkísérelték az aventurinüvegek jellegzetes csillogását a kerámiai anyagok felületét borító kirstályokat tartalmazó üvegszerű rétegekkel, a mázakkal is elérni.

Amikor a mázakban a szabadszemmel is érzékelhető kristályok száma jelentős, akkor a beágyazó anyag üveg jellege és nagyobb tömege ellenére a kristályos részt tekintik a máz teljes anyagára jellemzőnek. Ilyenkor általánosan elfogadott módon a „kristálmáz” megnevezés használatos. E mázcsoport jellegzetes képviselői az aventurin kristály-

mázak. A mázrétegben levő kristályzárványok — az aventurin üvegekhez hasonlóan — fémesen ragyogó pontoknak látszanak. Úgy tűnik mintha a máz felülete finomszemcsés csillogó porral lenne sűrűn telehintve.

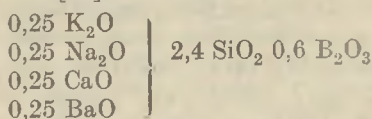
Az aventurinmázaknak az üvegekkel ellentétben nincsenek több évszázados hagyományai. Ezek a mázak első ízben 1878-ban megrendezett Párizsi Világkiállításon voltak láthatók. A S. Vieillard & Co. Bordeaux számos tárgyat, közöttük egy falikutat mutatott be [50]. Később 1893-ban Chicagóban rendezett, valamint 1889. és 1900. években megrendezett Párizsi Világkiállításon szerepeltek ismét üzemileg előállított kristálymázak kerámiák. Az 1889. évi Világkiállításon a Davis Callamore & Co. — az 1880-ban alapított cincinatii — Rockwood Pottery aventurinmázak edényeit mutatta be [50]. Ezek között különösen nagy sikere volt a kristályok sajátos eloszlása miatt a Tiger Eye és Gold Stone nevű mázaknak [51]. A kiállítás említett kerámiáit többen méltatták, megjegyezték azonban azt is, hogy igen drágák voltak [50]. Ezt követően Európában több helyen készítettek kísérleti jelleggel aventurin mázas kerámiákat, így Magyarországon is [52]. E sajátos mázaknak a Világkiállításon történt bemutatása után közvetlenül, 1891-ben már azok a Budapesten megrendezett Agyagipari Kiállításon is láthatók voltak. Ez utóbbi kristálymázak edényeket a mágócsi agyagipari tanműhelyben kialakított új technológiával állították elő [53]. Évtizedekkel később ugyanazzal a technológiával 1950–65. években számos kristálymázak edényt állítottak elő az Iparművészeti Főiskola kerámiai műhelyében is. Aventurinmázak kerámiák folyamatos ipari előállításával sehol sem foglalkoztak, s így érthető, hogy azok ma már alig ismertek.

4.2 Technológiai kísérletek

Irodalomból ismert, hogy először 1849-ben sikerült az „aventurinhoz hasonló” porcelánmázat előállítani [55]. „Az aventurin üvegek aranyos csillogását a vas-oxidtól barnára festett alapanyagban kivált réz kristályok idézik elő, az aventurinhoz hasonló porcelánmázban a barna vastartalmú alapanyagban a krómoxid kristályok kiválása hasonló hatást idéz elő” [54]. A felhasznált nyers máz 31 sr. kaolin, 43 sr. kvarchomok, 14 sr. gipsz, és 12 sr. porcelánmassza őrleményéből állt. Ennek 25% szárazanyag-tartalmú vizes szuszpenziójába 19 sr. káliumbikromát, 100 sr. ferroszulfát, 47 sr. ólomcukor oldatát keverték, majd a sókat leválasztották. Az így készült máziszapba az egyszer égetett tárgyakat a szokásos módon mártással mázolták. A mázat ismertető közlemény szerint, porcelánkemencében történt égetés után, barna alapon számos aranyosan csillogó kristályt magábazároló mázat nyertek [55]. A megadott adatok alapján azonban senkinek sem sikerült a későbbiekben kristályos porcelánmázat előállítani [54].

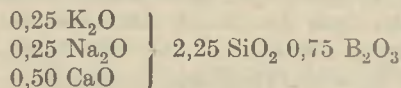
Az 1889. évi Világkiállítás kristálymázak kerámiái Európában mindenhol ösztönzőleg hatottak az aventurinmázak előállítására irányuló törekvésekre, így Magyarországon is [52]. Ez utóbbi helyen végzett kísérletekhez — melyeket 1890-ben ismertettek [57] —

900 °C (Sk 010)-nál simára kiolvadó Seger féle baritmázat [56] alkalmazták



A Seger-képletnek megfelelő mázkeveréket 101 sr. kálisáletrom, 50 sr. márvány, 98,5 sr. báriumkarbonát, 191 sr. kristályos bórax, 24,8 sr. bórsav, és 288 sr. kvarchomokból állították össze. A kísérletek, amelyek során a leírt mázhoz változó mennyiségű vasoxidot adagoltak, nem vezettek eredményre. Megkísérelték az aventurinmázak jellegzetes kristályait vasoxidból álló angobréteg segítségével előállítani. Ez utóbbival sem értek el eredményt [57].

Nem sokkal később 1896-ban Németországban sikeres kísérleteket folytattak az aventurin kristálymázak előállítására. Ezekhez már 920 °C (SK 09) hőmérsékleten sima felülettel kiolvadó



összetételű ólommentes mázat használtak.

A mázkeveréket 354 sr. hamuszír, 955 sr. kristályos bórax, 500 sr. márvány, 1350 sr. kvarchomok és 310 sr. bórsavból állították össze. A rézaventurin előállítása ugyan nem járt sikerrel, de elő tudtak állítani vas-, króm- és uránaventurin mázakat. Legjobb eredményt a mázhoz adott 12,9% FeO és 14,3% Fe₂O₃ mennyiségekkel érték el. Lassú lehűlés után a mázban igen szép csillogó hematit kristályok képződtek. A máz vöröstre égő alapanyagon is alkalmazható volt [58]. A leírt technológiát a berlini porcelánmanufaktúrában is sikeresen alkalmazták [52].

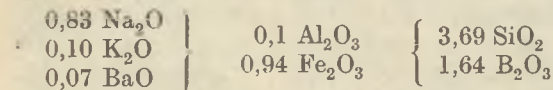
Az említett 1896-ban megrendezett Párizsi Világkiállításon bemutatott aventurinmázak kristályai feltűnően egyenletesen voltak elosztva. Tapasztalatok alapján feltehető volt, hogy azok nem a máz olvadékból váltak ki, hanem: „mesterséges hematitkristályok” [53].

Mind az aventurin kristálymázak [58] könnyebb előállítása, mind a kristályok egyenletes eloszlása céljából, már 1890-ben az eddigiektől merőben eltérő technológiát alkalmaztak Magyarországon. A sikeres kísérleteket a mágócsi agyagipari tanműhelyben végezték, „s így a kerámia újdonság előállítási módja ez idő szerint iskolánk titkát képezi” [52]. Az új máztechnológiáról később 1896-ban több közlemény számolt be [53]. Ennél az eljárásnál a mázak — miként korábban a krómaventurinüveg keveréke [47] — már az olvadásukat megelőzően tartalmazzák a kristályokat. Mivel a mázkeverékhez adott mesterségesen előállított kristályok az égetés alatt csak kis mértékben tárolódnak fel, azért azok később a mázakban mint kristályzárványok maradnak meg. A kristályok különböző fémsók és konyhasó keverékének megolvasztása útján állíthatók elő. A „mesterséges hematitkristályok”, ferroszulfát és konyhasó olvadékból váltak ki [53]. Ha a mázak a kristályokból álló adalék miatt nehezen olvadóvá váltak, — felületük fénytelen lett, — a mázas égetést újabb máz felvitele után megismételték. A második máz könnyen olvadó, átlátszó, színes vagy színtelen ólomtartalmú fazekasmáz volt.

Az eljárás előnye, hogy a kristályosodás független az égetési technológiától és a mázak kémiai összetételétől, még nagy ólomtartalmú fazekasmázaknál is alkalmazható volt. A gyakorlatban könnyen megvalósítható máztechnológiát a szakirodalomban ajánlották [59] és arra 1927-ben — évtizedekkel később — is hívtakoztak [60]. Az 1910–30 közötti időben a mesterséges kristályokat tartalmazó aventurináznak még kerskedelmi forgalomban voltak.

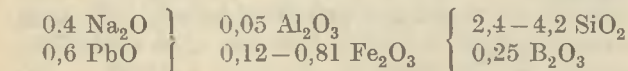
E technológia egyik változatánál a mázba, vasoxid és hamuszír olvadékából kivált kristályok és vasreve keverékét adták. A mázat, a mázas égetést követő újabb hőkezelésnél a felületére felvitt vastag faszén réteggel redukálták. „Igen lassú lehűléskor olyan piros színű kristályok képződnek, melyek a mázat az aventurinásványhoz hasonlóvá vagy azonosná teszik” [60].

A későbbi időkben megjelent néhány közleményben azonban továbbra is azokat a mázakat ismertették, melyek csillogását, az olvadékból kivált kristályok okozzák. Ezek között már 1900-ban is a — viszonylag könnyen előállítható — hematit kristályokat tartalmazó vas-aventurinmázak kertülek előértbe. Ilyen ólommentes máz összetétele:



A mázkeverék 444 sr. homok, 330 sr. bórax, 148 sr. vasoxid, 13 sr. földpát, 38 sr. kálsalétrom, és 27 sr. báriumkarbonátból állt. A máz Fe_2O_3 tartalmát 15%-ig lehetett fokozni. Az ajánlott égetési hőmérséklet 1100°C (Sk 1a). Lassú lehűlés után barna alapon apró aranyosan csillogó kristályszemcséket tartalmazó mázat nyertek [61].

Megkísérelték a kristályosodás folyamatát a mázak két kémiai összetevőjének mol. arányai alapján, — $0,12-0,83 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ és $2,4-4,2 \text{ SiO}_2$ értékhatárok között — követni. A kísérletekről 1920-ban megjelent tanulmányban számoltak be. A kristályosodás tapasztalati úton nyert jellemző adatait, derékszögű koordinátarendszerben, a két összetevő függvényeként ábrázolták. Ebben az esetben ólomtartalmú mázat alkalmaztak, a mázsa égetés 1160°C (Sk 4) hőmérsékleten történt. Az aventurinkristálmáz kémiai összetétele a következő formával volt jellemezhető:



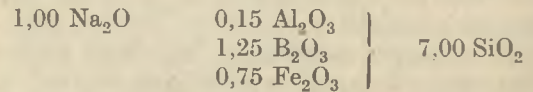
A mázat könnyen olvadó fritthez kevert változó mennyiségű adalékanyagokból nyerték. A fritt kémiai összetétele:



A fritt keveréke: 955 sr. bórax, 933 sr. nátrium-nitrát, 1548 sr. ólomfehér, 384 sr. vörös vasoxid, és 2100 sr. kvarcból állt. Igen jó eredményt adott a következő mázkeverék: 1166 sr. fritt, 387 sr. ólomfehér, 552 sr. vörös vasoxid, 65 sr. kaolin és 705 sr. kvarcliszt. Ebben az esetben a máznak 0,81 mol. Fe_2O_3 tartalma volt. A mindenkor megkívánt lassú lehűlés után, a mázakban fekete alapon számos ara-

nyosan ragyogó kristályzárvány volt látható. Az „aventurin hatást” fokozni lehetett a mázas felületre felvitt ólomtartalmú mázzal [62].

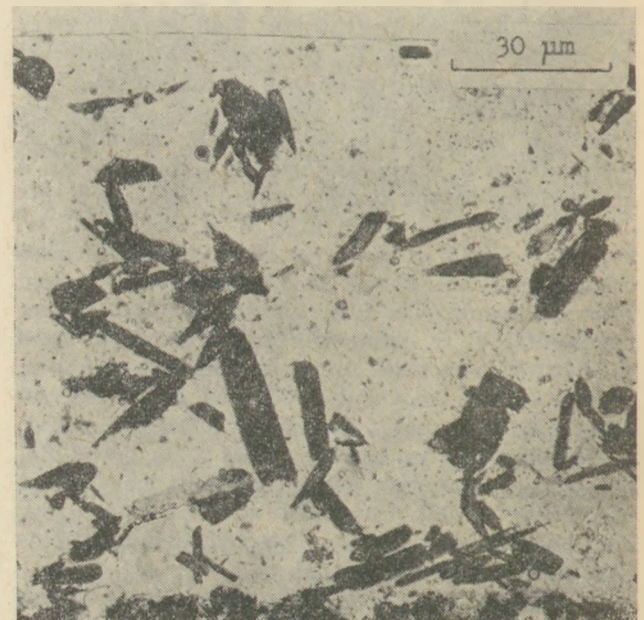
Nem sokkal később behatóan vizsgálták az alumíniumoxid, a bórsav és vasoxid, valamint a különböző egy és kétértékű fénoxidok változó mennyiségének szerepét az aventurinmázak kristályosodásával kapcsolatban. A kísérletek eredményeit 1924-ben ismertették [63]. Megállapították, hogy a kristályosodásra kedvezően hat a Na_2O -tartalom növekedése, kedvezőtlenül befolyásolja azt a CaO jelenléte. Igen jó eredményt értek el 1100°C égetési hőmérsékleten olyan mázzal, melynek kémiai összetétele egyetlen „bázisos összetevőt” tartalmazó Segerképlettel jellemezhető:



A mázkeverék százalékos összetétele: 4,1% bórsav, 7,2% vízmentes szóda, 16,0% vasoxid, 5,2% kaolin és 54,0% kvarc [63].

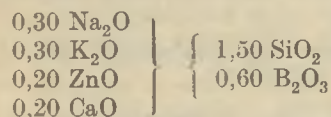
4.3 Mesterséges kristályokat tartalmazó aventurinmázak alacsony égetési hőmérsékleten

Technológiai kísérleteinknél azt tapasztaltuk, hogy 1000°C (Sk 05a) alatti égetési hőmérsékleten aventurin kristálmázak csak abban az esetben nyerhetők, amikor a mázak már az égetésüket megelőzően is tartalmazzák azokat a kristályokat, melyek később a kioldott mázak kristályzárványaiként szerepelnek. (1. ábra). A kristályokat különböző fémek vízmentes sóiból termikus úton állítottuk elő, a korábban ismertett technológia szerint [53]. Adalékknak legjobban beváltak, a ferroszulfáthól nyert hematit és a káliumbikromáthól alakult kristályos krómoxid. A



1. ábra. Aventurinmáz mesterséges hematit kristályokkal. A mázfelületre merőleges irányú vékonycsiszolatról áteső fényben készített mikroszkópi felvétel. (Felv.: Duma Gy.)

kísérletek azt mutatták, hogy a „mesterséges kristályokkal” a legtöbb szintelen átlátszó mázból jó minőségű aventurinmáz nyerhető. Vannak azonban mázak, melyek e célra különösen alkalmasak. Ilyen az aventurinmázainkhoz is gyakran használt ólommentes máz, amely frittelt alapmázból és változó adalékanyagokból tevődött össze. Az alacsony hőmérsékleten 880 °C (Sk 011a)-nál sima felülettel elterülő alapmáz kémiai összetétele a következő Segerképlettel jellemezhető:



A mázkeverék százalékos összetétele: 10,85% vízmentes szóda, 20,68% káliumnitrát, 5,47% cinkoxid, 6,84% kalciumkarbonát, 30,77% kvarcliszt és 25,38% bórsav. Malomadalék 3% kaolin és 3% rézoxid volt. A rézoxidtól élénk türkizkék színű mázból 8–12% mesterséges hematit vagy kristályos krómoxid hozzáadásával, 980 °C (Sk 06a) — hőmérsékleten, ipari kemencében égetve különösen szép, ezüstösen csillogó kristályokat magába záró mázat nyertünk.

5. A tárgyalat üvegek és mázak az újabb irodalomban

Az üveg- és agyagipari szakkönyvekben az állandóan növekedő újabb ismeretanyag elengedhetetlen közlése miatt a kristályokat tartalmazó üvegek és mázak részletes tárgyalására már aligha van lehetőség. Mivel azok ma ipari vonatkozásban érdektelenné váltak, ezért velük kapcsolatos közlemények sem jelennek meg. Napjainkban az üvegipari szakkönyvek a hemationüvegeket már nem tárgyalják, az aventurinüvegekkel is csak általánosságban foglalkoznak, egyedül a krómaventurin üvegeket ismertetik [3, 46, 64]. A kerámiai szakirodalomban az aventurinmázak csoportjából kizárólag az olvadékból kivált hematit-kristályokat tartalmazó vasaventurin kristálmázakat említik, ami alapján e sajátos mázak már aligha ismerhetők meg [64, 65, 66].

I R O D A L O M

- [1] AStM — American Society of Testing Materials — meghatározása.
- [2] Náráay-Szabó I. (1962): A szilikátüvegek fizikai tulajdonságai. Budapest.
- [3] Beyersdorf P. (1957): Glashüttenkunde. Freiberg.
- [4] Knapp O. (1964): Szilikátüvegek kristályosodása. Budapest.
- [5] Eitel W. (1941): Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig.
- [6] Lorenz R. — Eitel W. (1926): Pyrosol. Leipzig.
- [7] Zsigmondy R. (1925–27): Kolloidchemie I. 49. Leipzig.
- [8] Jatschewsky L. (1901): Gediegenes Kupfer als färbendes Pigment. Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 34. 700.
- [9] Riedel L. — Zschimmer E. (1929): Über die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit des Kupfer-Rubinglases von der Anlaufzeit, Anlauftemperatur und Konzentration des Gesamt Kupfer. Keramische Rundschau 37. 270., 237.
- [10] Auger V. (1907): Théorie de la formation du verre d'aventurin au cuivre. Comptes rendus. 144. 422.

- [11] Kisa A. (1899): Die antiken Gläser der Frau Maria von Rath. Bonn.
- [12] Beckmann J. (1783): Beiträge zur Geschichte der Erfindungen 3. 7. Leipzig.
- [13] Plinius C. S. (1897): Naturalis Historiae 36. 67, latin nyelvű kiad. Mayhof C. Lipsiae.
- [14] Ebell P. (1874): Der Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas-Hämation. Dingler's Polytechnisches Journal. 213. 213.
- [15] Benrath H. E. (1880): Die Glasfabrikation. Braunschweig.
- [16] Heraclius (1970): De coloribus et artibus romanorum, 3. 7. kétnyelvű kiadás, Ilg A. Osnabrück.
- [17] Kisa A. (1908): Das Glas im Altertum 1–3. Leipzig.
- [18] Theophilus Presbyter. 2. 12. kétnyelvű kiadás, Ilg A. Wien.
- [19] Neri A. (1663): L'arte vetraria del R. P. Antonio Neri Florentino. Venezia.
- [20] Kunckel J. (1756): Glasmacherkunst. Nürnberg.
- [21] Tischler O. (1886): Geschichte des Emails. Sitzungsberichte der physik.-ökonom. Gesellschaft in Königsberg. 27. 6.
- [22] Pettenkoffer M. (1857): Über Haemation und Aventuringlas. Abhandlungen der Naturwissenschaftlich-Technischen Commission bei der Königl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften 1. 123.
- [23] Pettenkoffer M. (1857): Über einem antiken Glasfluß (Hämation) und über das Aventurin-Glas. Dingler's Polytechnisches Journal. 145. 122.
- [24] Miscellen (1848): Die Bereitung des Hämations der Alten wieder entdeckt. Dingler's Polytechnisches Journal. 107. 76.
- [25] Klaproth M. (1798): Sur quelques vitrifications antiques (Verre rouge antique). Mémoires de L'akadémie Royal de Sciences Berlin. Mémoires Classe de philosophie experimentale. 3. 16.
- [26] Minutoli H. (1836): Über die Anfertigung und Nutzbarmachung farbigen Gläser bei den Alten. Berlin.
- [27] Plinius C. S. (1897): 1. c. 13. 36. 35.
- [28] Schwarz H. (1867): Über die Nachweisung von metallischen Kupfer im Aventurin-Glas Flusse. Polytechnisches Zentralblatt. 33. 1579.
- [29] Schwarz H. (1867): Zusammensetzung eines Aventuringlases. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie. 13. 344.
- [30] Mauritz B. — Vendl A. (1942): Részletes Ásványtan. Budapest.
- [31] Ilg A. (1872): Die Glasindustrie Venedigs im Mittelalter. — Teirich V.: Blätter für Kunstgewerbe — 1. 29., 38.
- [32] Graeger N. (1868): Handbuch der Glasfabrikation. Weimar.
- [33] Stomeyer — Hausmann (1817): Bemerkungen über ein kristallinisches Kupfer-Hüttenprodukt, den sogenannten Kupferglimmer. Journal für Chemie und Physik. 19. 241.
- [34] Schnedermann (1843): Analyse des Aventuringlases. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. 45. 134.
- [35] Peligot E. (1846): Sur la composition de quelques verres fabriqués an Bohême. Comptes rendus. 22. 547.
- [36] Peligot E. (1846): Über die Zusammensetzung in Böhmen fabrizierter Gläser. Erdmann's Journal für praktische Chemie. 38. 330.
- [37] Kersten C. (1847): Über die Zusammensetzung des künstlichen Aventurins aus der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig. Erdmann's Journal für praktische Chemie. 42. 138.
- [38] Hautefeuille E. (1861): Note sur l'aventurin artificielle. Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale. 2. 609.
- [39] Salvietti (1869): Analyse eines Aventuringlases. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie. 15. 329.
- [40] Salvietti (1869): Analysis of the Celebrated Aventurin Glass made in Venice. The Chemical News. 19. 213.
- [41] Hautefeuille E. (1862): Dichte der Aventuringläser. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie. 8. 349.
- [42] Férmay — Olémandot (1846): Über die Erzeugung des

- Aventuringlasses. Dingler's Polytechnisches Journal. 99. 465.
- [43] *Férmy - Clémendot* (1846): Über die Darstellung von künstlichen Aventurin. Erdmann's Journal für praktische Chemie. 37. 456.
- [44] *Férmy - Clémendot* (1846): Note sur la production de l'aventurin artificielle. Comptes rendus. 22. 339.
- [45] *Knapp F.* (1871): Lehrbuch der chemischen Technologie II. Braunschweig.
- [46] *Kitaigorodski I. I.* (1957): Technologie des Glases. Berlin.
- [47] *Pelouze J.* (1866): Über den Chromaventurin. Dingler's Polytechnisches Journal. 179. 155.
- [48] *Ebell P.* (1876): Über die Kristallisation von Metalloxyden aus dem Glas. Dingler's Polytechnisches Journal. 220. 64., 155.
- [49] *Ebell P.* (1877): Über die Kristallisation von Metalloxyden aus dem Glas. Dingler's Polytechnisches Journal. 225. 70.
- [50] *Wartha V.* (1890): Über Aventuringlasuren. Sprechsaal. 23. 236.
- [51] *Hecht H. - Bartel P.* (1900): Die Tonindustrie der Pariser Weltausstellung. Tonindustrie Zeitung. 24. 2059.
- [52] *Grofcsik J. - Katona I.* (1970): Aventurinmázás kísérletek Magyarországon a 19. század végén. Építőanyag. 12. 313.
- [53] *Petrik L.* (1896): Aventuringlasuren. Tonindustrie Zeitung. 20. 275.
- [54] *Kerl B.* (1907): Handbuch der Tonwarenindustrie. Braunschweig.
- [55] *Wächter A.* (1849): Aventurinähnliche Porzellanglasur. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 70. 57.
- [56] *Seger H.* (1895): Gesammelte Schriften. Berlin.
- [57] *Wartha V.* (1890): Über Aventuringlasuren. Tonindustrie Zeitung. 14. 170.
- [58] *Mäckler H.* (1896): Aventuringlasur. Tonindustrie Zeitung. 20. 207., 219.
- [59] „Keramik” (1904): Fragekasten. 175. Sprechsaal. 37. 1577.
- [60] *Steinbrecht G.* (1927): Die Steingut-Fabrikation Leipzig.
- [61] *Technische Notizen* (1900): Aventuringlasur für Steinzug. Sprechsaal. 33. 1671.
- [62] *Schurecht H. G.* (1925): Über Aventuringlasuren. Sprechsaal. 58. 215.
- [63] *Schätzer L.* (1954): Keramik. Berlin.
- [64] *Tamás F.* (1982): Szilikátipari kézikönyv. Budapest.
- [65] *Hecht H.* (1923): Lehrbuch der Keramik. Berlin.
- [66] *Gebauer W.* (1982): Kunsthandwerkliche Keramik. Triesen.

Duma György: Kristályszerkezetből álló diszperz rendszerek üvegekben és mázakban

Ebbe a csoportba sorolható opak cinóberpiros üvegek, valamint a fémesen ragyogó kristályszerkezetű tartalmazó üvegek és mázak ma már sajnálatos módon mindinkább feledésbe mennek. A múlt században és azt megelőző időben megjelent közlemények és forrásanyagok szolgáló kiadványok alapján azonban még lehetőség nyílt a hemation és aventurinüvegek valamint aventurinmázak fejlődésének történeti áttekintésére és az alkalmazott sajátos technológiák megismerésére.

Дума, Дь.: Дисперсные системы, состоящие из кристаллических зерен в стеклах и глазурах

К этой группе могут быть отнесены opakовые яркокрасные стекла, а стекла и глазури, содержащие кристаллические зерна с металлическим блеском, которые в последнее время почти полностью забыты. На основе публикаций прошлого столетия, а также более ранних изданий открывается возможность для обзора авантюриновых и гематиновых стекол и авантюриновых глазурей, а также ознакомления с технологией их производства.

Duma, György: Disperse Systeme aus Kristallkörnern in Gläsern und Glasuren

Die in diese Gruppe gehörende opak, zinberrote Gläser, sowie die metallisch glänzende Gläser und Glasuren werden heute leider immer mehr vergessen. Auf Grund der Mitteilungen aus dem vergangenen Jahrhundert bietet die Möglichkeit für den Überblick der historischen Entwicklung von Hemation-, und Aventuringläser sowie die Aventuringlasuren, und das Kennenlernen angewandter Technologien.

Duma, György Dispersed Systems made of Crystalline Grains in Glasses and Glazes

Several sorts of decorative silicates belong to the title systems (e.g. opaque vermilion glasses, glazes containing crystal grains of metallic lustre, etc.). These were extensively used earlier, but are almost forgot nowadays. The study of papers published in the 19th century and earlier enabled the characterisation of the history of hemation and aventurine glasses and glazes, and the description of the special technologies used.

Lapszemle

BAUSTOFFINDUSTRIE,
Berlin, 1984. 1. sz.

Garschuh, A.: Tömlős leválasztó pneumatikus tisztítóval

Új porleválasztó család, amelynek bevezetésével egy sor olyan tapasztalatot szereztek, amelyek a jövő üzemeltetői számára nagyjelentőségűek. Az újfajta tömlős leválasztó kifejlesztésével kapcsolatos áramlástechnikai és eljárástechnikai szempontok. A szűrőanyagok ismertetése, a segítségükkel elért szűrési teljesítmények, felhasználhatóságuk időtartama. A berendezés elektronikus vezérlésére szolgáló műszer. A sűrített levegőigény, gazdaságossági megfontolások. A gáz elosztása a tömlős szűrőben. A szűrőberendezés tisztítása. (5 - 6. old.)

Heyne, K. H.: A kőzetmegmunkálás és -törés teljesítményének növelése a felületi feszültség csökkentésével

Különböző kőzetek megmunkálása gyémántszerszámokkal, ill. a szerszámok teljesítményének befolyásolása víz és különböző kenőszappanok vizes oldatának hűtőfolyadékként való alkalmazásával. A mechanikai ronszolás sebességét és a munkaráfordítást diszpergóméter segítségével mérik. A keménységcsökkentő szerek alkalmazásának módszerét különböző kőzeteken (gránit, pegmatit, gnájsz, norit, diorit, diabáz, homokkő, albit) próbálták ki. A cirkuláló öblítővízhez 0,1 - 1,0% keménységcsökkentő szert adagoltak, ami 20 - 60% fúrési sebességnövekedést idézett elő. (14 - 16. old.)

Schroth, R.: A hányókról származó aprószén felhasználásánál szerzett ismeretek és tapasztalatok

Az épület- és durvakéremiaiparban a fűtőolaj helyettesítése barnaszénbekeveréssel fontos energiamegtakarítási lehetőség. A probléma megoldható hányókról származó aprószén felhasználásával. A nyersanyaghoz az energiaszámítás csökkentése céljából kevert szénrel készült próbatestek az adalékolt szén növekvő mennyiségével egyre jobb száradási viselkedést mutatnak. A repedésképződésre is kedvező hatása van a szénbekeverésnek. Rövid alagútkelemenőben történő égetésnél egyértelműen kedvező hatású a termékre és a kemence energiaigényére a szénbekeverés. A termék szilárdsági, kopási tulajdonságai. (24 - 25. o.)

Skubatz, R. – Kositzke, K.: *A csempe minőségének javítása a mikroelektronika alkalmazásával*

A csempecsiszológép csiszolókorongjának automatikus utánaállításai lehetőségei. A hagyományos fényvevőkkel a forgó csiszolókorongok 0,05 mm pontossággal állíthatók vissza eredeti helyzetükbe, de ezeknek a lencsét naponként ellenőrizni kell. A mikroelektronika segítségével olyan újfajta optoelektronikus utánaállítási lehetőség nyílt, amellyel a kézi módszer pontosságával szemben (0,25–0,35 mm), 0,15–0,2 standard deviációjú mérettartósság-javulás érhető el. Így a csempepapról készült, helyhez kötött cserépkályhák építésénél nagy biztonság érhető el. (26. old.)

Gerstner, I.: *A hazai nyersanyagok fokozott felhasználása a szanitermázakban*

Az egészségügyi kerámiák gyártásánál fontos szempont a hazai nyersanyagok alkalmazása. A szaniter kerámia gyártásához képlekeny komponensként agyagot és kaolint használnak, amely 1,2%-ig tartalmaz színes oxidokat, főként vas- és titán-vegyületeket. A készre égetés után a mázatlan edények fehérségi foka kb. 50%. Az optikai-esztétikai érték növelése érdekében az edényeket, ill. a termékek felületét cirkonnal homályosított fehér és színes mázzal vonták be. Az ehhez szükséges cirkonszilikát helyettesítésére, ill. annak hányadának csökkentésére szilíciumdioxidot és alumínium-oxidot használnak. (27. old.)

Kraus, G., Striegel, H., Hrehorowicz, R.: *Ásványgyapot-szigetelőanyagok és alkalmazásuk a lakó- és középületek fűtési energiaigényének csökkentésére*

Az ipari és középületek tetőterében alkalmazott szerves habok helyettesítésére szolgáló lépésálló ásványgyapot-lemezeknek nagy jelentőségük van. Az ilyen felhasználási területeken alkalmazott szigetelőlapokkal szemben komoly mechanikai és épületfizikai követelmények vannak. Nyomás-terhelésüknek min. 40 kPa-os értékűnek kell lennie a jól szerelhető, felületükön

nemesített hangelyelők elemekként alkalmazott ásványgyapotlemezeknek. Függetlenül az új ásványgyapot-szorimentektől, fokozni kell a használati értékkel kapcsolatos tulajdonságok továbbfejlesztését. (28–30. old.)

BAUSTOFFINDUSTRIE,
Berlin, 1984. 2. sz.

Rösicke, H.: *Órlógolyók laboratóriumi kopásvizsgálata – A cementörklő berendezések kopásának meghatározására szolgáló módszer*

A cementörklő berendezésekben használt nagy kopásállóságú órlógolyók kopásának mérésére gravimetriás módszert alkalmaztak eddig. Ennek a módszernek a továbbfejlesztésével kidolgoztak egy laboratóriumi kopásvizsgáló módszert, amelynek segítségével a cementmalmok állás nélkül karbantarthatók. A kopásvizsgálat műveleteinek technológiája és kinematikai viszonyai. A kovácsolt órlógolyók kopásvizsgálatának eredményei. A nagy kopási szilárdságú órlógolyók kopásvizsgálatának helyzete és eredményei. Az eredmények kiértékelésének matematikai módszere. (38–41. old.)

Gerlach, D.: *A kőfűrészelési technika fejlődési irányzatai*

A kőfűrészelési technika alapvető vizsgálatai a gyémántkeretes fűrészlapok stabilitási viselkedésére vonatkoznak. Feladatok: Nagy hatásfokú és nagyobb feszítőerejű fűrésznyél tervezése, készítése és kipróbálása. – Nagyobb feszítőerejű hidraulikus fűrészfeszítő kifejlesztése. – A különböző felhasználási területeknek megfelelő gyémánt keret-fűrészlapok egységes feszültségi viszonyainak megteremtése, a keret-fűrészlap-mérések optimalizálása, az alapszerszámtestek előállítására irányuló gyártástechnológiai vizsgálatok és a vizsgálatok egységes regressziós modelljének kidolgozása. (45–46. old.)

Buchmann, K. – Küchler, M.: *A kéméletes robbantás – Törvényszerűségek és alkalmazási szempontok a kőiparban*

Tudományos vizsgálatok a kéméletes robbantás során bekövetkező roncsolás mechanizmusának törvényszerűségeire vonatkozóan. Elemezték a furat mentén keletkező rés roncsolási mechanizmusát és számítási formulákat állítottak fel a kéméletes robbantás fő paramétereinek meghatározására. A hőesési veszély elleni biztonság növelésére bányalezáró töltést kell kialakítani. A kéméletes robbantásos eljárás alkalmazási területeinek kiszélesítése. A kéméletes robbantásos technika fejlesztési irányzatai. (47–49. old.)

Hesse, V. – Klein, W.: *A Szovjetunió téglaiipara*

Az építő- és építőanyagipari termelésnek és a megváltozott nyersanyagviszonyoknak új gazdasági előfeltétele az, hogy a téglaiipar koncepcióinak meghatározását újra elvégezzék. A technológiai fejlesztés új koncepciója biztosítja az építőipari termelés hagyományos alapját és a jövőben jelentősen magasabb színvonalra emelését. Új műszaki szempontok figyelembevételével, mint pl. a plazmatechnológia a gyártásfolyamatban. Sajátos, az iparágak megfelelő, korszerű fejlesztések növekvő mértékben történő megvalósítása a cél. (54–55. old.)

CERAMIC INDUSTRY, Boston, 1983. 5. sz.

Fisher, G.: *Oxidkerámiák változatos fejlesztése Japánban*

A japán Kyocera Corp., Kyoto cég az oxidkerámiái termékek fejlesztésére és alkalmazási területeinek kiszélesítésére hatékony fejlesztő munkát végzett. Fontosabb fejlesztések és alkalmazási területek: wolfram fűtőelemek, ellenállások védőburkolata, diesel motor alkatrészek, golyóstollak golyói, turbinalapátok, elektronikai alkatrészek, kerámiái kapacitások, lézer alkatrészek, orvosi protézisek és csontpótlások stb. Az oxidkerámiái termékek előnyös tulajdonságai. (34–37. old.)

A szerkesztésért felel:

Dr. Székely Ádám

Szerkesztőség:

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

Felölös kiadó:

Siklósi Norbert

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat. Budapest VII., Lenin krt. 9–11. 1073
Telefon: 221-285. Levélcím: Postafiók 223. 1906

Terjeszti a Magyar Posta Előfizethető a hírlapkiadó postahivataloknál, és a Posta Központi Hírlap (rodánál) (Budapest, V., József nádor tér 1. 1901) közvetlenül, vagy postautóval, valamint átutalással a KHI 61–96 162 pénzforgalmi jelzőszámára. Előfizetési díj: negyedévre 75 – Ft, félre 150, – Ft, egyes szám ára 25, – Ft.

Megjelenik havonként



84/1905 Franklin Nyomda, Budapest
Felölös vezető: Mátyás Miklós igazgató

INDEX: 25250

HU ISSN 0013–970 X

