

Soznam tlačených a litografovaných spisov o sklárskych a keramických surovinách:

**Andrusov D.** 1943: Geológia a výskyty nerastných surovín Slovenska. — Slovenská vlastiveda. Vydala Slov. akad. vied a um., Bratislava.

**Andrusov D.** — **Kuthan M.** 1944: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska. List Žilina (4361/2). Práce Štát. geol. úst. X. Bratislava,

**Andrusov D.** 1945: Kurz geologie pre posluch. techniky. (Rozmnožené ako rukopis), Bratislava.

**Andrusov D.** 1948: Stav geologického výskumu nerastných surovín pre keramický a sklársky priemysel na Slovensku. Zpr. čsl. ker. a skl. spol., XXIV, 1—2, Praha.

**Kallauner O.** 1936: Slovenská křemelina. Zpráva o činnosti ústavu pro průmysl silikátový při čes. vys. škole techn. v Brně za rok 1935. Brno.

**Kallauner O.**, ml. 1948: Halloysit v Československu. Stavivo XXVI. Brno.

**Kelecsinszky A.** 1906: Die untersuchten Tone der Länder der ungarischen Krone. Publ. Úg. geol. Anst. Budapest.

**Rakusz J.** 1942: Der Asbest von Dobschau und seine Verarbeitung. Földt. Közl. LIV. Budapest.

**Ramič H.** 1948: Dnešný stav a vývojové možnosti keramického a sklárskeho priemyslu na Slovensku. Zprávy Čsl. ker. a skl. spol. XXIV, 1—2, Praha.

**Stejskal J.** 1931: Lagerstätten feinerfester Rohstoffe in der Tschecho-Slowakischen Republik. Zeitschr. f. prakt. Geol. XXXIX, 9—10. Halle,

**Ulrich F.** 1933: Československé ložiská magnezitové a dnešní stav jejich využití, Báň. Svět, XII. Praha.

## Poznatky o mineralogickej štruktúre slinute pálených magnezitov\*)

JOZEF STAROŇ

Technológia spracovania magnezitu a výroby magnezitových tehál prekonala svoj vývoj, ktorý bol úzko spjatý s výskumnými prácami, vykonanými na poli štúdia o mineralogickom zložení slinute pálených magnezitov a magnezitových tehál. Bude teda na mieste, keď podľa údajov vo svetovej literatúre a podľa prác vykonaných v laboratóriách Slovenských magnezitových závodov shrnie a zhodnotím všetky poznatky získané v oblasti teórie o mineralogickom zložení pálených magnezitov. Uplatnením týchto poznatkov v technológii magnezitu budem sa zaoberať inokedy.

Chemické zloženie páleného magnezitu komerčnej akosti pohybuje sa v týchto hraniciach:

SiO <sub>2</sub>	— — — — — — — — — —	do 4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— — — — — — — — — —	4—13%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— — — — — — — — — —	0.5—2%
CaO	— — — — — — — — — —	do 5%
MgO	— — — — — — — — — —	nad 80%

\*) Prednesené 24. januára 1949 na českej schôdzke Krajinskej skupiny Československej keramickej a sklárskej spoločnosti v Bratislave.

Chemická analýza hovorí o zásaditom charakteri páleného magnezitu a naznačuje, že s keramického hľadiska sa na tento systém nemôžno dívať ako na systém monérny, ale že treba brať zreteľ na ostatné tu prítomné komponenty a na ich vzájomný možstvomý vzťah. Je teda zrejmé, že samotná analýza nepostačuje na utvorenie presného obrazu o ďalšej použiteľnosti, spracovateľnosti a vôbec o vlastnostiach páleného magnezitu, ale že ju treba doplniť určením prítomných slúčením medzi komponentmi, a to tak kvalitatívne, ako aj kvantitatívne.

Opíšem najprv v krátkosti vlastnosti podstatnej složky pálených magnezitov, ktorá určuje vysokú žiarovzdornosť a pre svoj bázičný charakter aj odolnosť oproti bázičným struskám v metalurgických peciach pri vysokých teplotách.

Prvá vlastnosť je daná stavbou kryštalovej mriežky MgO, vnútromolekulárnymi silami a druhá polohou kovu horčíka v periodickom systéme prvkov.

S hľadiska štruktúrnej kryštalografie je mriežka kysličníka horečnatého — periklasu — typove shodná s mriežkou NaCl. Je kubická, plošne centrovaná. Mriežková konstanta má hodnotu 4,2 Å.

Špecifická váha, vypočítaná z mriežkovej konstanty podľa vzorca:

$$S = \frac{4 M}{d^3 \cdot N}$$

kde  $M$  značí molekulovú váhu,

$d$  mriežkovú konstantu v Å,

$N$  Avogardovo číslo číslo  $6,03 \cdot 10^{23}$

má hodnotu 3,59, ktorá je shodná so skutočne stanoviteľnou hodnotou špecifickej váhy.

Pri tejto príležitosti treba spomenúť dávnejší názor, že MgO jestvuje vo viacerých modifikáciách s odlišnou kryštalovou mriežkou. Tento názor vznikol na základe rôznych pozorovaní pri výrobe kausticky páleného magnezitu a Sorelovho cementu. Pri rôznom stupni pálenia magnezitu a pri rôznych prevádzkových pomeroch, totiž pri rôznom parciálnom tlaku CO<sub>2</sub>, rôznej rýchlosti chladenia vypáleného produktu, atď., dá sa získať kausticky pálený magnezit veľmi rozdielneho stupňa aktivity MgO.

Stanovenia špecifickej váhy MgO pri ľubovoľných teplotách pálenia uhličitanu horečnatého ukazujú jednoznačne hodnotu, ktorú sme už uviedli, a sú taktiež dôkazom, že MgO jestvuje iba v jedinej kryštalickej forme.

Rozdielna aktivita kausticky páleného magnezitu, — pri výrobe Sorelovho cementu je pochod tvrdnutia daný (podobne ako u portlandského cementu) tvorbou väzby koloidného charakteru, v našom prípade hydroxydu horečnatého, — vysvetľuje sa rôznym stupňom disperzity MgO, poťažne priamo rôznou veľkosťou kryštalov MgO.

Pre zaujímavosť spomeniem, že v Mellonovom inštitúte v Pittsburgu bol pripravený kryštál Periklasu s veľkosťou 5 cm a špeciickou váhou 3,59.

Keď prejdeme na pojem slinute „mŕtvo“ pálený magnezit, môžeme ho opísať ako produkt vzniklý pálením surového magnezitu do takých teplôt a súčinnosťou takých katalyzujúcich látok, ktoré spôsobujú vzrast a zväčšenie kryštálov MgO do takej miery, že ich reakčná plocha sa zmenšila a reaktivita MgO oproti vode, hydratačným a iným chemickým vplyvom bola oproti kausticky pálenému magnezitu „umŕtvená“.

Látky, ktoré katalyzujú, resp. umožňujú rekryštalizáciu periklasu, zväčšenie jeho kryštálov, boli už dávnejšie predmetom štúdií uverejnených vo svetových literatúrach a prevádzaných aj u SMZ.

Keď uvážime, že prevažná časť kysličníka horečnatého je prítomná v pálenom magnezite vo forme periklasu, vidíme, že pri posudzovaní vlastností páleného magnezitu musíme uvažovať o systéme piatich komponent. Štúdiá, prevedené na tomto poli, mali za úlohu stanoviť mineralogické složenie:

1. na podklade chemicko-analytickom
2. na podklade rôznej magnetickej permeability magnezitov s rozdielnym pomerom jednotlivých komponent
3. mikroskopicky
4. röntgenologicky, metódou podľa Debye-Scherrera.

Prvú metódu prepracoval Konopický a Kassel v B. der K. A. r. 1936. V tom čase už bolo známe, že slinute pálený magnezit, pochádzajúci zo suroviny zo stredoeurópskych nálezísk, kde môžeme hovoriť o breuneritických magnezitoch, pozostávajúcich z izomorfných smesí uhličitanov horčička a železa, obsahuje, čo sa týka množstva, najhojnejšiu súčasť po MgO kysličník železitý vo forme slúčeniny spinelového typu, a to  $MgO \cdot Fe_2O_3$ , magnoferrit.

Bolo tiež známe, že pri pálení magnezitu do stavu slinutia vznikajú silikátové „sklá“, ktoré vôbec umožňujú slinutie pri teplotách 1500—1700°C, a že hrajú podstatnú úlohu pri upotrebitelnosti technického produktu. Systematický výskum, prevedený Konopickým a Kasselom, bol založený na podklade rozdielnej rozpustnosti rôznych chemických indivíduí v chemických činidlách.

Spomenutí autori pripravili smesi v stupniciach týchto oxidov:

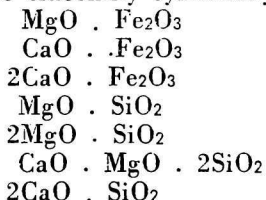
1.  $MgO + Fe_2O_3$
2.  $MgO + SiO_2$
3.  $MgO + Fe_2O_3 + SiO_2$
4.  $MgO + CaO$
5.  $MgO + Fe_2O_3 + CaO$
6.  $MgO + CaO + SiO_2$
7.  $MgO + Fe_2O_3 + CaO + SiO_2$

za účelom zistenia

1. chovanie sa kysličníka železitého oproti MgO
2. vplyvu kysličníka kremičitého
3. vplyvu CaO
4. vzájomného ovplyvňovania CaO + SiO<sub>2</sub>

Smesi boli vyformované, niekoľkokrát prežíhané pri 1500°C a vypálené telieska podrobené ďalšiemu skúmaniu.

Na zistenie účinku rôznych činidiel na predpokladané slúčeniny sa tieto slúčeniny synteticky pripravili. Išlo o:



Z obsiahleho radu pokusov zistili autori, že

1. periklas je rozpustný v 10%-nom roztoku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
2. kremičitany vápenaté, a to hlavne ortokremičitan, sa varením v 10% dusičnane amónnom rozkladá, pričom kyselina kremičitá prechádza koloidne do roztoku.
3. magnéziumferrit a kremičitany horečnaté nie sú rozpustné v roztoku dusičnanu amónneho.

Naproti tomu je rozpustný v koncentrovanom roztoku natriumtartrátu za varu ten kysličník železitý, ktorý je viazaný na kysličník vápenatý formou kalciumferritu. Kysličník železitý, ktorý je viazaný inou formou, teda ako magnéziumferrit, alebo ako kremičitan, tiež vo forme voľnej, sa v zmienených reagensoch nerozpúšťa.

Pokusy prevedené týmito metódami ukázaly, že v prvých troch skupinách, a to v skupinách MgO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO — SiO<sub>2</sub>, MgO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>, prechádza varením v dusičnane amónnom do roztoku len voľná magnézia, kým kysličník železitý a kremičitý ostávajú vo zvyšku Časť MgO, ktorá ostáva vo zvyšku, je úmerná obsahu kysličníka železitého a kremičitého vo smesi. (Diag. I.) Zná-

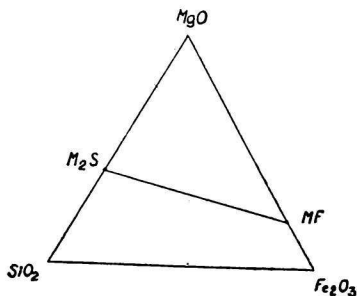
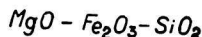


Diagram I.

zornením nájdených hodnôt v ternernom systéme  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zistíme, že ležia na spojovacej čiare odpovedajúcej línii od ortokremičitanu horečnatého k magneziumferitu. Opísanou extrakčnou analýzou bola existencia zmienených dvoch slúčenín v slinute pálených magnezitoch neobsahujúcich vápno dokázaná. Overenie toho dôkazu sa vykonalo aj mikroskopicky na tenkých výbrusoch.

Pomery v skupinách obsahujúcich vápno sú oveľa komplikovanejšie. V rade  $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  a v rade  $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  prejde do roztoku varením v  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vedľa voľného  $\text{MgO}$  aj časť  $\text{SiO}_2$  a skoro celé  $\text{CaO}$ . Zvyšok odpovedá podľa tvrdenia autorov smesi forsteritu a magnoferitu. Pri nepatrnom, alebo žiadnom obsahu  $\text{SiO}_2$  a pri značnom obsahu  $\text{CaO}$  obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vo zvyšku po varení v natriumtartráte klesá so stúpajúcim  $\text{CaO}$  a teda stúpa obsah kalciumferitov, poťažne ich slúčenín s kyslíčnikom horečnatým, zatiaľ čo rozpustné  $\text{SiO}_2$  odpovedá obsahu  $\text{C}_2\text{S}$ .

Stúpajúcim obsahom  $\text{SiO}_2$  klesá obsah kalciumferitov a pri pomere kyslíčnika vápenatého ku kremičitému okolo 1, kalciumferrity nie sú už dokázateľné. V poslednom prípade, teda pri nadbytku  $\text{SiO}_2$ , tvrdia autori, je  $\text{SiO}_2$  viazaný na  $\text{MgO}$  formou monticelitu a nie forsteritu.

Konečná dedukcia opísaných poznatkov vnáša teda svetlo do systémov neobsahujúcich vápno, zatiaľ čo u posledných dokazuje koexistenciu kalciumferritu s  $\text{C}_2\text{S}$ .

Bude správne, keď do tohto rámca zasadíme výsledky práce a pozorovaní Ing. Smutného, ktorý študoval závislosť složenia pálených magnezitov na ich magnetickej permeabilite, a to hlavne s zamierením na meniaci sa obsah a vzájomný pomer  $\text{Ca}$  a  $\text{SiO}_2$  pri konštantnom obsahu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a neskoršie vplyvu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Príslušné merania hodnôt magnetickej permeability sa vykonali na ústave profesora Quadrata v Prahe.

Výsledky prevedenej práce sú v krátkosti tieto:

Pálený magnezit s nízkym obsahom  $\text{CaO}$  a vysokým obsahom  $\text{SiO}_2$  je silne feromagnetický. Prísada vápna neovplyvňuje magnetickej permeability do určitej hranice, ktorou je molárny pomer  $\text{Ca} : \text{SiO}_2 = 2$ . Nad túto hranicu obsahu vápna ďalšími postupnými prísadami  $\text{CaO}$  permeabilita stále klesá, až sa môže úplne stratiť.

Prísada  $\text{SiO}_2$  k pôvodnému pálenému magnezitu jeho feromagnetickosť nezmenšuje.

Podľa posledných skúšok môže byť permeabilita snižená prísadou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a to tiež vo veľmi značnej miere.

Posledné výskumy na poli náuky o rovnovážnych stavoch v heterogenných systémoch, a to v systéme  $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  dokázaly závislosť pomeru  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  v pálenom magnezite na obsahu magnéziumferitu, ktorý je nositeľom feromagnetických vlastností magnezitových tehál.

V roku 1936 dokázal teda Ing. Smutný väčšiu afinitu vápna  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , než je u  $\text{MgO}$ , a to i v tom prípade, keď  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je viazaný na  $\text{MgO}$ .

Úlohu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri pozorovaniach magnetickej permeability, a to klesanie permeability so stúpajúcim obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u teliesok s nízkym obsahom  $\text{CaO}$ , vysvetľuje Ing. Smutný tvorením smesných kryštálov spinelu  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  s magnoferritom.

Veľký prínos k poznaniu mineralogického zloženia pálených magnezitov znamenajú rozsiahle výskumné práce prevedené na poli výskumu zloženia cementového slínku. Poznatky uplatnené na pálené magnezity vzťahujú sa samozrejme na tie druhy pálených magnezitov, kde pomer  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  vyjadrený molárne je väčší než dva, tak, ako je tomu pri cementovom slínku. Platným ostáva poznatok, že v systéme s piatimi komponentmi, a to  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , nejestvujú väčšie než ternérne slúčeniny a že prevažná časť tu zastúpených slúčenín je typu binerného.

I. Systém  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  je zjednodušene znázornený v diagrame II:

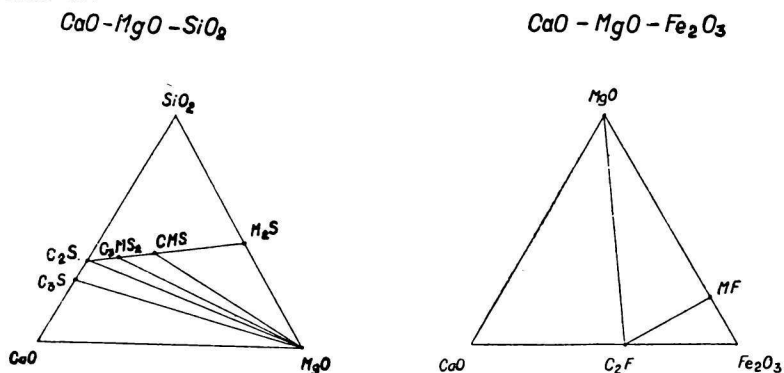


Diagram II.

Diagram III.

Diagram II. hovorí:

I.  $\text{CaO}$  má snahu utvoriť s  $\text{SiO}_2$  a  $\text{MgO}$  ortosilikát, a to  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  alebo  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Ak je však dostatok vápna, tvorí sa jedine dicalciumsilikát, poťažne môže sa tvoriť až trialkciumsilikát, zatiaľ čo  $\text{MgO}$  ostáva voľné ako periklas.

Konjugáčné línie medzi jednotlivými slúčeninami naznačujú koexistenciu susedných ortosilikátov a príslušný trojuholník vyhraničuje koexistenciu troch komponent.

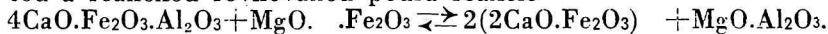
II. Systém  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  pre pálené magnezity nachádza len čiastočne svoje uplatnenie, a to len jeho binárna slúčenina spinell  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  v oblastiach pri pomere  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 2$ .

III. Systém  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Diagram III).

u ktorého konjugáčné línie znamenajú koexistenčné oblasti jednotlivých slúčenín. Z diagramu je jasná koexistenčná línia  $\text{C}_2\text{F} - \text{MF}$  a nevidieť existencie ternárnych slúčenín kalciumferritov s  $\text{MgO}$ , ako

predpokladali Konopický a Kassel. Rovnako nie je v danom systéme schopný existencie CF.

Patrí sa poznamenať, že ani C<sub>2</sub>F nie je prítomný v čistej a voľnej forme v pálenom magnezite, lež formou smesných kryštalcov s brownmilleritom. Konečná fáza však je daná naznačenou závislosťou a reakčnou rovnovahou podľa reakcie



IV. Systém CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je zaujímavý do tej miery, že registruje slúčeninu C<sub>4</sub>AF. Brownmillerit vzniká substitúciou pol mola kyslíčnika železitého v C<sub>2</sub>F kyslíčnikom hlinitým. Diagram IV.

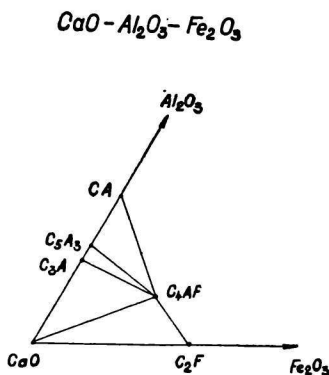


Diagram IV.

Opísal som v krátkosti systémy a slúčeniny, ktorých existencia bola dokázaná v pálených magnezitoch a magnezitových tehľách. Štúdiom mineralogického složenia magnezitových tehál, ktoré predstavujú homogennejší útvar než zrnitý pálený magnezit, zaoberali sa Rigby, Richardson a Ball. K svojim prácam použili metódu röntgenoskopickú podľa Debye-Scherrera a dokázali existenciu slúčenín, ktoré som spomenul.

Pre svoje štúdiá volili túto cestu:

Sostrojili 94 smesí, pozostávajúcich z časti, alebo všetkých piatich komponent prítomných v magnezitových tehľách. Je samozrejmé, že eliminovali tie pomery komponent, odpovedajúcich slúčeninám, ktoré nie sú schopné existenci v magnezitových tehľách — teda za prítomnosti MgO.

Prvých 18 smesí pozostávalo z 3 oxidov, ďalších 48 smesí zo 4 a ostatných 28 smesí zo všetkých 5 oxidov, pričom v každej skupine činil podiel MgO 50%. Zamiešané smesy boli vyformované a vypálené v oxydačnej atmosfére pri 1200—1400°C. Debye-Scherrerove snímky boli vyhodnocované srovnávaním so snímkami čistých preparátov.

Na základe získaných poznatkov zostavili autori quasi recept na výpočet mineralogického složenia magnezitových tehál z analytických dát, získaných chemickým rozborom.

Túto schému si v krátkosti dovoľím znázorniť:

Základom výpočtu mineralogického složenía je molárny pomer  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ . Osobitnú skupinu zahrňujú magnezitové tehly s molárnym pomerom  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  pod a osobitnú nad 2:1

*Skupina molárneho pomeru  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  pod 2.*

Najreaktívnejšia komponenta v danom systéme je kyslá komponenta  $\text{SiO}_2$  reagujúca predovšetkým s  $\text{CaO}$ . Krajný prípad na strane najbohatšej na  $\text{CaO}$ , keď je molárny pomer rovný 2, je tvorba  $\text{C}_2\text{S}$ , čím sú obidve komponenty vyčerpané. Prítomné  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utvorí s  $\text{MgO}$  špinely, a to prvý magneziumferrit a druhý vlastný špinel —  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Druhým extrémom je nízky pomer  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , kde celé  $\text{CaO}$  je viazané ako monticelit  $\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ , pričom nadbytočné  $\text{SiO}_2$  utvára forsterit —  $\text{M}_2\text{S}$ . Keď je pomer  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  — pre zjednodušenie budeme hovoriť CS modul rovný jedna, celý  $\text{SiO}_2$  a  $\text{CaO}$  je viazaný ako monticellit; CS modul medzi 1—1,5 dokazuje smes monticelitu s  $3\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$ , CS modul rovný 1,5 dokazuje existenciu jedine merwinitu a medzi 1,5—2 smes dikalciumsilikátu a merwintu. U všetkých prípadoch je prítomné  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  viazané formou  $\text{RO}.\text{R}'_2\text{O}_3$  kde  $\text{RO} = \text{MgO}$ .

Druhá skupina charakterizovaná je CS modulom väčším než 2. Zákonitosť vyslovená v prvej časti prednášky, že  $\text{CaO}$  má snahu tvoriť ortosilikáty, nachádza tu svoje uplatnenie. V tejto skupine môže byť  $\text{CaO}$  primérne prítomné jedine vo forme  $\beta$ -dikalciumsilikátu, čím teda  $\text{SiO}_2$  z ďalších úvah ako reakčného partnera vylúčime. Nadbytočné komponenty, odhladiadnúc od  $\text{MgO}$ , sú tieto:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tieto tri oxydy utvoria primárne kvantitatívne brownmillerit, o to v množstve ekvivalentnom obsahu toho oxydu, ktorý je v minime. Po utvorení brownmilleritu môžu nastať tieto prípady:

1. *V minime je  $\text{CaO}$*

a k reakcii ostávajú  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obidva oxydy utvoria s  $\text{MgO}$  slúčeniny typu  $\text{RO}.\text{R}'_2\text{O}_3$ , teda magnoferit a špinel  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$

2. *V minime je  $\text{Al}_2\text{O}_3$*

a nadbytočnými stanú sa  $\text{CaO}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Reakčný produkt je tu závislý na molárnom pomere  $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ak je tento pomer väčší než 2, celé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je viazané na  $\text{CaO}$  ako  $\text{C}_2\text{F}$ , pričom ďalší nadbytok  $\text{CaO}$  prilnie k už utvorenému a prítomnému  $\text{C}_2\text{S}$  a vytvára podľa svojho množstva v nadbytku trikalciumsilikát. Keď ho je menej, než stechiometricky odpovedá množstvu  $\text{C}_2\text{S}$ , pripojí sa na ekvivalentnú časť obsahu  $\text{C}_2\text{S}$  a vytvára  $\text{C}_3\text{S}$ . V prípade, že nadbytok  $\text{CaO}$  je väčší, než odpovedá obsahu  $\text{C}_2\text{S}$ , ostáva táto časť vápna ako voľné  $\text{CaO}$ . Ak však pomer  $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  je menší než 2, utvára sa ekvivalentne obsahu vápna dikalciumferrit a nadbytok  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reaguje s  $\text{MgO}$  za vzniku  $\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. Tretí prípad, u magnezitu pomerne zriedkavý, je, že po utvorení brownmilleritu ostanú v nadbytku  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Keď molár-



ny pomer týchto dvoch kysličníkov je vyšší, než 3 : 1 nastáva ten prípad, ktorý som uviedol u minulého prípadu, totiž väzba nadbytočného CaO na C<sub>2</sub>S a tvorba C<sub>3</sub>C, prípadne pri veľkom nadbytku CaO ostáva toto vo voľnej forme. Vápno, odpovedajúce trojnásobnému molárnemu množstvu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, viaže sa na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tvorí C<sub>3</sub>A. Keď je pomer CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nižší než 3 : 1 a rovný 5 : 3 tvorí sa C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> a keď je medzi 3:1 a 5:3, smes C<sub>3</sub>A a C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>. Podľa pomeru CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 3:1 až do 1:1 tvoria sa teda kalciumalumináty, a to čisté alebo ich smesi, a to od strany bohatšej na vápno C<sub>3</sub>A, C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>, CA. Na strane chudobnej na vápno, keď je pomer CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nižší než 1, tvorí sa smes CA v množstve ekvivaletom obsahu CaO a MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorý sa tvorí zo zvyšku neodreagovaného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ako z krátkeho opisu vidieť, vniesla štúdia Rigbyho svetlo do chemizmu páleného magnezitu. Pripomínam však, že táto schéma hovorí o poradí tvorby jednotlivých slúčenín, ale konečné složenie magnezitových tehál je dané ďalšími reakciami jednotlivých reakčných produktov medzi sebou.

Ako som už bol spomenul, reaguje C<sub>4</sub>AF + MF podľa reakcie  $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2(2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reakcia je zvrätaná a konštanta rovnováhy je závislá v svojej číselnej hodnote od teploty a doby pálenia získavaných pálených produktov.

Taktiež je známe, že C<sub>2</sub>F a C<sub>4</sub>AF tvorí plynulú škálu pevných roztokov tak ako i MF a MA. Pri výpočte složenia páleného magnezitu teda treba uvážiť i tu spomenuté okolnosti.

Pri doterajších úvahách spomínali sme skutočnosť, že železo môže byť v pálených produktoch, vystavených mnohokrát veľmi silným redukčným atmosféram, prítomné vo forme dvojmocného kysličníka. Nemožno tiež nespomenúť redukovateľnosť C<sub>2</sub>F, ktorý po svojom rozklade na FeO a CaO sa znovu tvorí z CaO a Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vzníklého disproporcionovaním na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a železo. Rovnováha však môže byť porušená prítomným MgO, s ktorým dáva FeO plynulú škálu pevných roztokov. Zistili sme, že čistý magnoferrit je oveľa ľahšie redukovateľný než C<sub>2</sub>F a dikalciumferrit sa stáva veľmi ľahko redukovateľný vtedy, keď je vo smesi s MgO.

Pre úplnosť uvediem príklad mineralogického složenia jednej magnezitovej tehly a jedného druhu špeciálnej magnezitovej tehly užívanej v cementárskom priemysle na výstielku páliaceho pásma cementárskych šachtových a rotačných pecí.

#### A) *Magnezitová tehla* LOVINIT I. D.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
chem. složenie	0,98 %	2,30 %	7,36 %	0,89 %	88,37 %
v moloch	0,0163	0,041	0,046	0,0087	2,19
pomer	1	2,52	2,82	0,533	134,2

Periklas	86,4 %
C <sub>2</sub> S	2,86 %
C <sub>4</sub> AF	1,04 %
MF	8,77 %
AM	0,93 %

100,00 %

V konečnom stave skladá sa tehla z periklasu, dikalciumsili-kátu, pevného roztoku C<sub>4</sub>AF a C<sub>2</sub>F a pevného roztoku magno-ferritu so špinellom.

### B) Tehla LOVINIT I.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
chem. složenie	1,90	1,77	5,41	5,74	85,06
v moloch	0,0316	0,316	0,0339	0,0564	2,12
mol/SiO <sub>2</sub>	1	1	1,037	1,785	67,2

#### Mineralogické složenie:

Periklas	80,3 %
CMS	4,9 %
MF	6,8 %
MA	8,0 %

V tehle je teda prítomný pevný roztok spinelu a MF, CMS a peri-klas.

Vychádzajúc z daných zásad pre chemizmus magnezitových tehál, rozdelili sme pálené magnezity a magnezitové tehly do troch skupín:

1. Skupina produktov tzv. magnoferitických, charakterizo-vaných CS-modulom menším než 2, v ktorých je celé Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obsa-žené vo forme MF. Produkty sú podľa obsahu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> silne fero-magnetické a sú sfarbené hnedo. Sú zásadne menej husté než na-sledujúce typy magnezitov a obsahujú periklas v pomerne malých kryštaloch.

2. Produkty kalciummagnoferitické s CS-modulom väčším než 2, ale nie takým veľkým, aby bol MF podstatne spotrebovaný vápnom na C<sub>2</sub>F a C<sub>4</sub>AF. Sú ešte feromagnetické a odpovedajú typu, ktorého složenie som pred chvíľou uviedol. Obsah SiO<sub>2</sub> je zpravidla nízky (pod 1%) a predstavujú technicky najhodnotnejší produkt pre metalurgický priemysel. Sú hutné, tvrdé, farby čier-nej s modrým odtieňom a kryštaly periklasu sú mocne vyvynuté.

3. Pálené magnezity typu kalciumferického, charakterizo-vané vysokým CS-modulom. Neobsahujú MF, len C<sub>4</sub>AF a C<sub>2</sub>F a sú nemagnetické. Sú sfarbené čierne, sú tvrdé, hutné. Pre výrobu tehál tieto magnezity nepoužívame.

Konečne nemožno neuviesť kritériá pre posúdenie akosti a upotrebitelnosti páleného magnezitu na základe teoretických po-znatkov, získaných štúdiom chemizmu. Typy magnoferitické, po-

kiaľ ich obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je nižší než 6%, sú vhodnými materiálmi na výrobu tehál pre vymurovanie cementárskych rotačných a šachtových pecí. I keď je známe, že  $\text{MgO}$ , teda podstatná časť magnezitových tehál, nemôže reagovať s cementovým slínkom. predsa treba uvážiť, že prebieha deštrukcia magnezitových tehál zamurovaných v silinovacíom pásme cementárskej pece. Je zapríčinená eutektickými taveninami, vznikajúcimi medzi kremičitanmi vápenatými v tehľach a hlinitanmi vápenatými v slínku.

Treba teda utvoriť také podmienky, aby jeden z reakčných partnerov chýbal. Je tiež dôležité zabrániť prílišnej tvorbe dikalciumferitu, ktorý svojou nízkou viskozitou pri prevádzkových teplotách v žiarových pásmach cementárskych pecí utvára predpoklady na vytvorenie ochrannej krusty, ale na druhej strane môže spôsobiť v tehľach katalyzovanie ďalšieho vzrastu periklasových kryštálov, dodatočné smrštenie vystielky a jej deštrukciu. Je teda zrejme, že obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v pálených magnezitoch používaných pre tento účel nemá byť vysoký a nemá presahovať prakticky 6%

Magnoferitické pálené magnezity používajú sa ďalej v metalurgickom priemysle na vydusávky dna S. M. pecí a tiež na výrobu tehál pre niektoré špeciálne účely.

Typy kalciummagnoferitické sú vyloženými tehlovými materiálmi. Dikalciumferit s tetrakalciumaluminátoferitom vytvárajú pri pálení magnezitových tehál počas výrobného procesu nízko viskózne médium, ktoré dáva predpoklady na mocný vzrast kryštálov periklasu, na zhustenie tehál a na zlepšenie odolnosti tehál proti vníkaniu a pôsobeniu S. M. strusiek. Treba mať na zreteli, že tekutá fáza kalciumferitická, ktorá sa tvorí prechodne chemickými pochodmi, prebiehajúcimi so smerom tvorby pevných roztokov, proste „zamrzne“.

Pálené magnezity typu kalciumferitického sú materiálmi určenými výlučne pre vydusávky a opravy dna S. M. pecí a vydusávky oblúkových elektropecí. Pre svoj obsah  $\text{CaF}$  a  $\text{CaAF}$  do 8% majú vlastnosti ľahkého slinovania a dajú sa bez ťažkostí na vydusávku pripieciť. Ich efekt vzdornosti proti pôsobeniu strusiek a vysokej žiarovzdornosti je daný

1. vysokým obsahom  $\text{MgO}$  v objemovej jednotke vydusávky,
2. vytvorením tekutej fázy kalciumferitov pôsobiacich ľahké slinovanie.
3. nadbytkom tekutej fázy jej presiaknutie do vyšších vrstiev vydusávky a obohatenie jej horných vrstiev na  $\text{MgO}$ .
4. nízkym obsahom  $\text{SiO}_2$ , a teda nízkym obsahom dikalciumsilikátu, látky, ktorá podlieha najľahšie vplyvom strusiek, obsahujúcich fayalit a nízko tavitelný kremičitan mangánu, s ktorými utvára dikalciumsilikát eutektické taveniny s bodom tavenia pod  $1.200^\circ\text{C}$ . Kalciumferitické pálené magnezity predstavujú t. č. východzie látky na prípravu žiarovzdorných más s veľkou budúcnosťou v metalurgickom priemysle.

Konečne nesmieme zabudnúť konštatovať, že Slovenské magnetitové závody majú k dispozícii ložiská magnetitov s kompletnou klaviatúrou typov s najrozmanitejším obsahom sprievodných látok, s najrozmanitejším CS-modulom, s obsahom SiO<sub>2</sub> pod 1% pri obsahu vápna do 2,5% a opačne, ďalej s obsahom železa, resp. kyslíčnika železitého od 4—13%. Podľa použitia páleného magnetitu sa stále zväčšujú pre rôznosť druhov, ktoré má Slovensko vo forme obrovského prírodného bohatstva. Sú dané všetky predpoklady na zdarnú prácu na poli bávickej keramickej techniky a na zdarný vývoj nášho magnetitového priemyslu.

*Autor ďakuje p. Prof. Ing. Dr. M. Gregorovi za vykonané korekcie.*

#### Literatúra.

Camillo Konopický-Kassel: Der Sintermagnetit, Berichte der Deutschen keramischen Gessellschaft 1936, č. 10.

H. E. Schwiete und H. zur Strassen, Über den Einfluss des Magnesiumgehaltes in Portlandklinker, auf das Tetracalciumatferrit. Zement 1934, č. 36.

H. E. Schwiete und zur Strassen, Über die Eigenschaften magnesiareicher Zemente, Zement 1925 č. 49, 50, 51.

G. R. Rigby, Richardson and Ball. The mineralogical composition of magnetite bricks, Transactions of the British Cer. Soc. 1947, oktober 313.

B. Tavasci Struttura di refrattari magnesiaci. Estanto dalla rivista: La chimica e l'industria. 1941 — XIX Milano

### O SPRÁVNE CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉ NÁZVOSLOVIE.

Použitie ďalších v cukrovarníctve často nevhodne používaných termínov osvetľujú napr. tieto príklady:

Difúzna šťava sa vypúšťa z odmerky do *sberača* (nesprávne: *sborníka*). Filtrácia šťavy po poslednej saturácii sa robí výhodne cez nízkotlakové *vreckové cediče* (nesprávne: *pytlíkové cedičky*, *cedáky*). Plachetky sa pred použitím najčastejšie *sparia* (nesprávne: *zaparia*, nevhodne: *vyvaria*). Pre kalolisové plachetky nie je účelné používať názov *kalovka*, alebo tento termín sa už vžil pre pumpu na kalnú šťavu.

Niektorá šťava sa ľahko *zahusťuje* (nesprávne: *svaruje*) a ľahko *zazrňuje* (nevhodne: *zrní*), to značí, že sa v nej spontánne začínajú tvoriť kryštalové zárodky (kryštalizačné centrá). Ak už všetok produkt vykryštaloval, hovoríme, že nastalo úplné *vyzrenie* roztoku. Pojem *vyzrenie* použijeme vtedy, ak ide o vznik zrnitej štruktúry srazeniny. Akosť *varením utvoreného* (nesprávne: *svareného*) kryštalu závisí na podmienkach kryštalizácie.

*Komisia pre ustálenie slovenského chemicko-technologického názvoslovia.*