



A CSÖKKENTETT KLINKERHÁNYADÚ, KÖRNYEZETBARÁT CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSÁT MEGALAPOZÓ ŐRLÉSELMÉLETI ÉS ŐRLÉSTECHNOLÓGIAI KUTATÁSOK

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Gável Viktória
*okl. előkészítéstechnikai mérnök,
okl. betontechnológus szakmérnök*

Tudományos témavezető:

Prof. Dr. habil. Csőke Barnabás
egyetemi tanár

Prof. Dr. Opoczky Ludmilla
c. egyetemi tanár, kém. tud. dr.

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

A Doktori Iskola vezetője: Dr. Lakatos István
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

Tartalomjegyzék

oldal

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE	5
1. BEVEZETÉS. A KUTATÁS CÉLKITŰZÉSEI.....	7
2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS.....	9
2.1. A KLINKER MINŐSÉGÉNEK SZEREPE A CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSÁBAN	9
2.2. AZ ŐRLÉSI FINOMSÁG JELENTŐSÉGE A PORTLANDCEMENTEK MINŐSÉGÉNEK ALAKULÁSÁBAN.....	16
2.3. A CEMENTKIEGÉSZÍTŐ ANYAGOK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE ÉS A CEMENT MINŐSÉGÉRE GYAKOROLT HATÁSUK ÁTTEKINTÉSE.....	20
2.3.1. <i>Granulált kohósalak.....</i>	<i>25</i>
2.3.2. <i>Szénerőműi filterpernye.....</i>	<i>31</i>
2.3.3. <i>Természetes puccolán (trassz)</i>	<i>36</i>
2.3.1. <i>Mészkeő</i>	<i>37</i>
3. VIZSGÁLATI ÉS ÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK.....	41
4. A CSÖKKENTETT KLINKERHÁNYADÚ CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSÁT MEGALAPOZÓ VIZSGÁLATOK, KUTATÁSOK.....	47
4.1. AZ ÜZEMI KLINKEREK ŐRÖLHETŐSÉG ALAPJÁN TÖRTÉNŐ OSZTÁLYOZÁSA	47
4.2. AZ ÜZEMI KLINKEREK KOMPLEX (KÉMIAI ÖSSZETÉTEL, SZÖVETSZERKEZET, ŐRÖLHETŐSÉG) VIZSGÁLATA	51
4.3. A CSÖKKENTETT KLINKERHÁNYADÚ, KOHÓSALAKTARTALMÚ CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA.....	60
4.3.1. <i>A vizsgálatokhoz felhasznált klinker fontosabb minőségi jellemzői.....</i>	<i>60</i>
4.3.2. <i>A vizsgálatokhoz felhasznált granulált kohósalakok fontosabb minőségi jellemzői</i>	<i>63</i>
4.3.3. <i>A csökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai</i>	<i>67</i>
4.4. A CSÖKKENTETT KLINKERHÁNYADÚ, PERNYETARTALMÚ CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA	75
4.4.1. <i>A vizsgálatokhoz felhasznált filterpernye fontosabb minőségi jellemzői</i>	<i>76</i>
4.4.2. <i>A csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai</i>	<i>78</i>

4.4.3. A filterpernye finomságának meghatározására alkalmas értékelési módszerek fejlesztése	84
4.4.4. A filterpernye szemcseösszetételének, ill. szemcseméret-eloszlásának jelentősége a csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek előállításánál.....	87
4.5. A CSÖKKENTETT KLINKERHÁNYADÚ, TRASSZTARTALMÚ CEMENTEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA	90
4.5.1. A vizsgálatokhoz felhasznált trassz fontosabb minőségi jellemzői	91
4.5.2. A csökkentett klinkerhányadú, trassz tartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai	93
5. A CEMENTKIEGÉSZÍTŐ ANYAGOK ÖSSZEHASZNÁLÓ ÉRTÉKELÉSE.....	100
6. ÖSSZEFOGLALÁS	105
7. SUMMARY.....	109
IRODALOMJEGYZÉK	111
REFERENCIÁK	119
FÜGGELÉK	121
A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlőteltség” (W_i) értékeinek becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – az eloszlás típusának meghatározása és az őrlőteltségi osztályok határainak kijelölése	121
A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékeinek becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – az eloszlás típusának meghatározása és az őrlőteltségi osztályok határainak kijelölése.....	124
Különböző nyomelemeknek a klinker őrlőteltségére gyakorolt hatása – vizsgálati eredmények és értékelés	127
Az általános felhasználású cementek családjának 27 terméke – kivonat az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész. Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” termékszabványból.....	128
Az általános felhasználású cementek szilárdsági követelményei mint jellemző értékek – kivonat az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész. Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” termékszabványból	129
A pernye fajlagos felületének számítása szemcseméret-eloszlási adatokból	130
Filterpernye-örlemények mért és számított finomsági jellemzői.....	131
A kísérleti cementek finomsági mérőszám (x') értékei	132
A kísérleti cementek egyenletességi tényezője (n)	133

<i>A kísérleti cementek vízigénye (v).....</i>	<i>134</i>
<i>A kísérleti cementek 2 napos nyomószilárdsága és relatív 2 napos nyomószilárdsága.....</i>	<i>135</i>
<i>A kísérleti cementek 7 napos nyomószilárdsága és relatív 7 napos nyomószilárdsága.....</i>	<i>136</i>
<i>A kísérleti cementek 28 napos nyomószilárdsága és relatív 28 napos nyomószilárdsága .</i>	<i>137</i>
<i>A filterpernye+mészke és a trassz+mészke tartalmú kísérleti cementek vízigénye (v).....</i>	<i>138</i>
<i>A granulált kohósalak és a trassz tartalmú kísérleti cementek világossági tényezője (L*)</i>	<i>139</i>

Jelölések jegyzéke

Latin szimbólumok

AcM	cementklinker azbesztcement termékek gyártásához
AM	aluminátmodulus [-]
C ₃ S	trikalcium-szilikát
C ₂ S	dikalcium-szilikát
C ₃ A	trikalcium-aluminát
C ₄ AF	tetrakalcium-aluminát-ferrit
CaO _{szabad}	szabad kalcium-oxid
D(x)	áthullás [%]
E ₀	etalon klinker
G	golyósmalmi őrlhetőség [g/ford]
H	szilárdsági hatásfok [-]
H _{FP}	erőműi filterpernye szilárdsági hatásfoka [-]
H _{TR}	trassz szilárdsági hatásfoka [-]
I _a ASTM	aktivitási index [-]
I _a DIN	aktivitási index [-]
K _{1...4}	üzemi klinkerminták
K _{Ba}	bárium tartalmú modellklinker
K _{Zn}	cink tartalmú modellklinker
K _P	foszfor tartalmú modellklinker
K _P ⁰	üzemi klinker + eredeti állapotú filterpernye együttőrlésével előállított kísérleti cement
K _P ^D	üzemi klinker + az erőműi filterpernye „durva” (> 30 μm) frakciójának együttőrlésével előállított kísérleti cement
K _P ^{D10}	üzemi klinker + az erőműi filterpernye 10 percig koptatott (előőrölt) „durva” (> 30 μm) frakciójának együttőrlésével előállított kísérleti cement
K _P ^{DF}	üzemi klinker + a filterpernye „durva” (> 30 μm) frakciójának együttőrlésével, majd a filterpernye „finom” (< 30 μm) frakciójának utólagos hozzákeverésével előállított cement
K _P ^F	üzemi klinker + az erőműi filterpernye „finom” (< 30 μm) frakciójának utólagos hozzákeverésével előállított cement

K_{Cr}	króm tartalmú modellklinker
K_{Ni}	nikkel tartalmú modellklinker
K_{Ti}	titán tartalmú modellklinker
KST	mésztelítés [%]
L^*	világossági tényező [-]
M_a	aktivitási modulus [-]
M_b	bázicitási modulus [-]
n	egyenletességi tényező [-]
R^2	determinációs együttható [-]
R(x)	szitamaradék [%]
S-54	szulfátálló cementklinker
s	tapasztalati szórás [-]
S_B	Blaine-felület [cm^2/g]
SM	szilikátmodulus [-]
S_{mg}	számított fajlagos felület [cm^2/g]
v	vízigény [m/m%]
W_i	Bond-féle „munkaindex” [kWh/t] v. [kJ/kg]
W_t	Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” [kWh/t] v. [kJ/kg]
x'	finomsági mérőszám [μm]
X, Y, Z	színinger összetevők

Görög szimbólumok

σ	szórás [-]
σ_{rel}	relatív nyomószilárdság [-]
σ_C	C mennyiségű cementkiegészítő anyagot tartalmazó cement nyomószilárdsága [MPa]
σ_{C0}	cementkiegészítő anyagot nem tartalmazó cement nyomószilárdsága [MPa]

1. Bevezetés. A kutatás célkitűzései

A *portlandcement* gyártásának kezdete a messzi múltba nyúlik vissza. Irodalmi adatok szerint egy Aspdin nevű angol kőművesnek 1842-ben sikerült olyan kötőanyagot előállítania, melynek szilárdsága és színe megegyezett az Angliában általánosságban elterjedt *portlandi kő* színével és szilárdságával. Az előállított kötőanyagot *portlandcementnek* nevezte el, mely kedvező szilárdsága és más előnyös tulajdonságai miatt hamarosan az egész világ legelterjedtebb kötőanyagává vált.

Manapság már tudományosan és gyakorlatilag is bizonyított tény, hogy egy adott kémiai-ásványi összetételű *portlandcement* szilárdságát és alkalmazástechnikai tulajdonságait a cement őrlési finomsága határozza meg. A cementek őrlési finomsága és szilárdsága közötti összefüggéseket hazai és külföldi kutatók is mélyrehatóan tanulmányozták. Ezen kutatásokból, vizsgálatokból levont egyik fontos következtetés az volt, hogy a *portlandcementek szilárdságát* – különösképpen kezdeti szilárdságát – a *cement őrlési finomsága* befolyásolja alapvetően.

Az idő múltával változott, ill. fejlődött a *portlandcement* gyártási technológiája és bővült a gyártott cementek választéka. Így a csak klinkert és kötőanyagot tartalmazó *portlandcementek* mellett megjelentek a különböző *cementkiegészítő anyag(ka)t* (granulált kohósalak, szénerőművi filterpernye, természetes puccolán stb.) is tartalmazó cementek, melyek mennyisége a cementekben egyre nőtt. Manapság világszerte ún. **csökkentett klinkerhányadú cementeket** is gyártanak, melyekben a *cementkiegészítő anyag(ok)* mennyisége a 95 m/m%-ot is elérheti. A cementválasztékban végbement, ill. jelenleg is végbemenő változások fő mozgatói a piaci verseny élesedése, a cementtermelés költségcsökkentésének szükségessége, valamint az egyre fokozódó környezetvédelmi követelmények kielégítésére való törekvés, ugyanis a cementek *klinkerhányadának csökkentése* igen fontos a *cementipar CO₂ emissziójának csökkentése* szempontjából.

A cementválaszték bővítésére irányuló tendenciákat a nemzetközi és hazai szabványok is tükrözik, ugyanis az EN 197-1:2011 (honosított változata az MSZ EN 197-1:2011) szabvány 27 különböző összetételű cementfajtát különböztet meg, melyek között jelentős részt képeznek a *csökkentett klinkerhányadú cementek*. Ezen szabványok elvben számos lehetőséget kínálnak a *csökkentett klinkerhányadú cementek* összetételére vonatkozóan, azonban nem nyújtanak egyértelmű támpontot az ésszerű összetétel kiválasztásához, s így a *csökkentett klinkerhányadú cementek összetételére vonatkozóan nincsenek általános érvényű szabályok*. Ugyanis a szabvány

kínálta sokaságból nem minden összetétel műszakilag kellőképpen megalapozott, ill. a *csökkentett klinkerhányadú cementek* vonatkozásában jelenlegi ismereteink még meglehetősen hiányosak és a szakirodalomban sem találunk erre vonatkozóan kielégítő információt. Ennek elsődleges oka, hogy a vonatkozó szabvány által engedélyezett 27 különböző cementfajta előállításához felhasználható 9 különböző fajta *cementkiegészítő anyag* – származási helyétől függően – más és más minőséggel rendelkezhet.

Ezzel összefüggésben Magyarországon napirendre került a *cementkiegészítő anyago(ka)t* tartalmazó cementekre vonatkozó eddigi ismereteink anyagtudományi és eljárástechnikai oldalról történő bővítésének szükségessége.

Az általam végzett kutatások, vizsgálatok fő célkitűzése a *csökkentett klinkerhányadú cementek* előállításával és felhasználásával összefüggő kérdések komplex kutatása, vizsgálata az alábbiak szerint:

- a klinkerek őrlhetősége és szövetszerkezete, valamint a gyártástechnológiai paraméterek közötti összefüggések vizsgálata;
- a klinkerek őrlhetőség alapján történő minősítési rendszerének kidolgozása;
- a klinker és a cementkiegészítő anyagok – granulált kohósalak, szénerőművi filterpernye, természetes puccolán (trassz), mészkő – **minőségének, őrlhetőségének és őrlési finomságának** hatása a cementek minőségére (nyomószilárdság) és fontosabb alkalmazástechnikai tulajdonságaira (vízigény, szulfátállóság, szín);
- a csökkentett klinkerhányadú cementek **cementkiegészítő anyag-tartalma, őrlési finomsága és nyomószilárdsága** közötti általános érvényű összefüggések feltárása;
- a vizsgálatok tárgyát képező **őrlemények finomságának** vizsgálatára, ill. jellemzésére alkalmas **vizsgálati és értékelési módszerek fejlesztése**;
- az **őrlési eljárás** – együtt-, külön-, kombinált őrlés – **szerepe a csökkentett klinkerhányadú cementek előállításánál, az őrlési eljárások fejlesztése**.

Az értekezésben foglalt tudományos eredmények jelentős része szisztematikus laboratóriumi és üzemi kísérleteken alapszik, melyeket a CEMKUT Cementipari Kutató-fejlesztő Kft-ben végeztem.

2. Szakirodalmi összefoglalás

2.1. A klinker minőségének szerepe a cementek előállításában

Klinkernek nevezzük a meghatározott összetételű, finomra őrölt nyersanyagkeverék zsugorodásig történő égetésével előállított terméket, mely főtömegében kalcium-szilikátokból, kalcium-aluminátokból és kalcium-ferritekből áll. A klinker és a hozzáadott kötőszabályozó anyag (pl. gipszkő) együttes finomra őrlésével állítják elő a portlandcementet.

A portlandcementre vonatkozó korábbi műszaki szabályozások (pl. az MSZ 4702 termékszabvány) értelmében a portlandcement a finomra őrölt klinkeren kívül legfeljebb 15 m/m% egyéb szabványosított „idegen anyagot” (trassz, kohósalak stb.) tartalmazhatott, magában foglalva a kötőszabályozásra szolgáló gipszkövet is [1].

A jelenleg érvényben lévő honosított európai termékszabvány (MSZ EN 197-1:2011) ennél lényegesen nagyobb mennyiségű cementkiegészítő anyag(ok) adagolását engedélyezi a cementhez (lásd Függelék).

Ismereteink szerint [2], [3], [4], [5], [6] a cementek minőségét (szilárdságát, alkalmazástechnikai tulajdonságait stb.) a klinker *kémiai-ásványi összetétele* alapvetően befolyásolja, ugyanis az egyes klinkerásványok – trikálcium-szilikát (C_3S), dikalcium-szilikát (C_2S), trikálcium-aluminát (C_3A), tetrakalcium-aluminát-ferrit (C_4AF) stb. – hidratációs folyamatai különbözőek (különböző sebességgel hidratálódnak, különböző szilárdságú hidratvegyületeket képeznek stb.).

A trikálcium-szilikát (C_3S) a cement korai (1 és 28 nap közötti) szilárdságát határozza meg alapvetően, a dikalcium-szilikát (C_2S) pedig a késői (28 nap után) szilárdsághoz járul hozzá. A legreakcióképesebb a trikálcium-aluminát (C_3A), így ez a nagyon korai (1-2 napos) szilárdság alakulását befolyásolja döntően [7].

Mivel a cementkiegészítő anyago(ka)t tartalmazó cementekben a klinkerhányad kisebb (csökkentett klinkerhányadú cementek), azok megfelelő szilárdságának biztosítása céljából a klinker – Bogue-szerint számított – trikálcium-szilikát (C_3S)-tartalmának legalább **55 m/m%**-nak, trikálcium-aluminát (C_3A)-tartalmának pedig **8-9 m/m%**-nak kell lennie [8], [9].

A klinker megfelelő kémiai-ásványi összetétele azért különösen fontos a *csökkentett klinkerhányadú* – elsősorban a *puccolános jellegű cementkiegészítő anyago(ka)t* (például erőműi

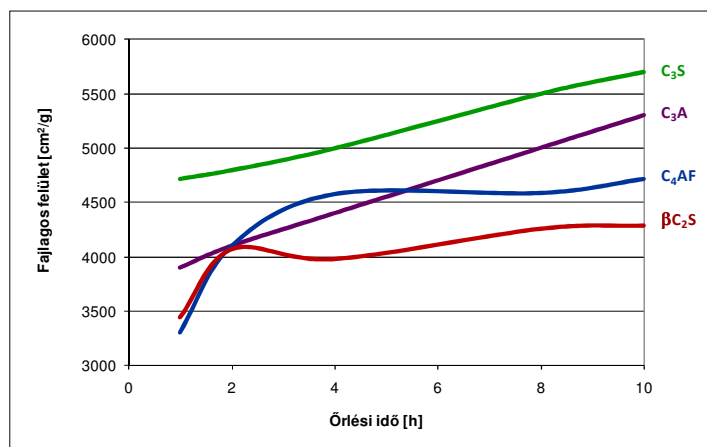
filterpernyék, természetes puccolánok) tartalmazó – *cementek* előállításánál, mivel a puccolános jellegű cementkiegészítő anyagok vízzel összekeverve önmagukban nem, hanem a klinkerben lévő kalcium-szilikátok – elsősorban a trikálcium-szilikát (C_3S) – hidratációja során keletkező kalcium-hidroxiddal $[Ca(OH)_2]$ reagálva kötnek meg, gyakorlatilag vízben oldhatatlan reakciótermékeket képezve [1], [2], [5], [8], [9], [10]. Ha azonban a klinker hidratációja során keletkező $Ca(OH)_2$ mennyisége nem elegendő a puccolános reakciók lefolyásához, akkor a megszilárdult cementben ezen cementkiegészítő anyag(ok) részecskéi reagálatlanul maradnak.

A cementek fizikai-mechanikai tulajdonságainak alakulása szempontjából – a klinker kémiai-ásványi összetétele mellett – meghatározó szerepet játszik a cement őrlési finomsága (fajlagos felület, szemcseméret-eloszlás). Mivel a cementklinker őrlése igen energiaigényes folyamat (a cementgyár teljes energiafelhasználásának kb. 35-40 %-át teszi ki), ezért a cementőrlésre felhasznált energia csökkentésének kérdésével, a cementőrlési folyamat optimalizálásával számos hazai kutató foglalkozott [Beke] és foglalkozik [Csőke, Hilger, Mucsi, Opoczky, Verdes].

A cement egy adott finomságra történő őrlésének energiaigényét az örléstechnológiai paraméterek (örlőberendezés típusa, osztályozó leválasztási hatásfoka, őrlést segítő anyagok alkalmazása stb.) mellett a klinker és a cementkiegészítő anyagok mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállása, ill. őrlhetősége befolyásolja alapvetően.

Beke [11] közlése szerint nem mindig van összefüggés a klinker őrlési ellenállása és kémiai összetétele között; az őrlési ellenállásra a klinker mikrostruktúrája és makrostruktúrája gyakorolja a legnagyobb hatást. Cementőrlésnél kb. $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületig a makrostruktúra, $2000\text{-}5000\text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületnél pedig a mikrostruktúra a mérvadó, míg $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületnél nagyobb őrlésfinomság esetén az agglomeráció befolyásolja az energiafogyasztást [12].

Opoczky [13] mélyrehatóan tanulmányozta az egyes klinkerásványok őrlhetőségét. Kísérleti úton bizonyította, hogy a klinkerásványok közül legkönnyebben őrlhető a C_3S , legnehezebben a βC_2S ; a C_3A és C_4AF pedig e kettő között foglal helyet. A βC_2S nehezen őrlhetőségét azzal magyarázta, hogy az igen hajlamos az aggregációra és agglomerációra (1. ábra).



1. ábra: Az egyes klinkerásványok őrlhetősége [13]

Opoczky [13] kutatásai során összefüggést keresett a klinkerek őrlhetősége, valamint kémiai-ásványi összetétele és szerkezete között. Üzemi klinkerek különböző ideig (30 perc, 1,5 óra és 6 óra) történő őrlésével megállapított ún. őrlhetőségi számok – az őrlemény fajlagos felületének és az őrlési idő hányadosa – alapján az alábbi következtetéseket vonta le:

- az őrlés durva szakaszában (30 percig tartó őrlés) az őrlhetőség alakulásában igen fontos szerepet játszik a klinker makroszerkezete – a hibahelyek keletkezése és eredete, a makropórusok száma – ami viszont mindenekelőtt az alkalmazott gyártástechnológiától – nedves, félszáraz, száraz technológia, hűtési sebesség – függ;
- az őrlés második szakaszában (1,5 óráig tartó őrlés) az őrlhetőség alakulásában a klinker mikroszerkezete – klinkerásványok kristályosodottsága, épsége, mérete, elhelyezkedési módja – játszanak döntő szerepet;
- míg az őrlés harmadik szakaszában (6 óráig tartó őrlés) a klinker őrlhetőségének alakulását már az ásványi összetétel, azaz a C₃S/C₂S arány befolyásolja alapvetően.

További kutatásai során Opoczky [14] tanulmányozta az alit, a belit és a „köztes-fázis” viselkedését az őrlés különböző szakaszaiban. Megállapította, hogy az őrlés kezdetén főleg az alit és a „köztes-fázis” aprózódása megy végbe, ekkor a „köztes-fázis” kisméretű részecskéi a nagyobb méretű alit részecskékre tapadnak. A lekerekedett alakú, bizonyos mozgékonyssággal rendelkező belit-kristályok csak hosszabb őrléskor aprózódnak és az apró belit részecskék egymáshoz, ill. a „köztes-fázis” részecskéivel együtt a nagyobb méretű alit részecskékre tapadnak. Tehát a klinkerásványok különböző őrlhetősége következtében a klinker

finomőrlesekor olyan polidiszperz rendszer keletkezik, amelyben a részecskék nemcsak méretükben, hanem összetételükben is különböznek egymástól.

Gouda [15] különböző kémiai összetételű üzemi klinkerek őrlhetőségének Bond-féle módszerrel végzett vizsgálata alapján, olyan következtetésre jutott, hogy a kevesebb Al_2O_3 -ot és Fe_2O_3 -ot tartalmazó klinker könnyebben, a több „olvadék” fázist tartalmazó pedig nehezebben őrlhető. Véleménye szerint a klinker porozitásának – mennyiségének és típusának – kontrolálásával a klinker őrlhetősége 8-14 %-kal is javítható.

Scheubel és Balzer [16] 1983-ban a klinkerek őrlhetőségével kapcsolatos kutatások fontosabb megállapításait a következőképpen összegezték: „Az őrlhetőség javul az alit %-os mennyiségének növekedésével, míg romlik a belit mennyiségének növekedésével. A szabad mésznek kedvező hatása van, míg az alumínátnak és a ferritnek nincs befolyása. A porozitásnak szintén kedvező hatása van, legalábbis a durva tartományban. A kisebb kristálméretű klinkert könnyebb őrlni, mint a nagyobb kristálméretű klinkert.”

Odler és Zhang [17] már kimondottan a könnyen őrlhető klinker előállításának lehetőségét kutatták. Abból indultak ki, hogy a klinker porozitása nagymértékben növelhető megfelelő mennyiségű kalcium-szulfát nyersliszthez történő adagolásával és az égetési hőmérséklet csökkentésével. A könnyen őrlhetőnek bizonyult klinkert 2 m/m% SO_3 -nak megfelelő mennyiségű kalcium-szulfát adagolásával és 1280°C-on történő égetéssel állították elő. A klinker könnyebb őrlhetőségét elsősorban a klinker nagyobb porozitásának és a pórusok kisebb méretének tulajdonították, ami a kisebb mennyiségű „klinkerolvadék” eredménye.

A klinkerek őrlhetőségét tanulmányozó kutatók véleménye megegyezik abban, hogy a gyártási technológiában bekövetkező változások a klinker őrlhetőségének változásában is kifejezésre jutnak. A klinkerek őrlhetősége, kémiai-ásványi összetétele, szövetszerkezete és a gyártástechnológiai paraméterek közötti összefüggések vonatkozásában azonban gyakran egymásnak ellentmondó megállapítások születtek, melyek egyik legjobb összefoglalását Unland és szerzőtársai [18] tették közzé. Az általuk feldolgozott publikációk alapján az 1. táblázatban számszerűsítve összefoglaltam az egyes jellemzők őrlhetőségre gyakorolt hatására vonatkozó – sokszor ellentmondásos – megállapításokat.

1. táblázat: A klinker őrlhetőségét befolyásoló jellemzőkre vonatkozó megállapítások száma Unland és szerzőtársai feldolgozása [18] alapján

Jellemző	Alit C ₃ S		Belit C ₂ S		Aluminát- fázis C ₃ A	Ferrit- fázis C ₂ (A,F)	Olvadék- fázis	Szabad mész CaO _{sz}	Pórusok		Egyebek
Őrlhetőségre gyakorolt hatás	%-os arány nő	méret nő	%-os arány nő	méret nő	%-os arány nő	%-os arány nő	%-os arány nő	%-os arány nő	%-os arány nő	méret nő	
Romlik	2	-	8	4	-	-	3	-	-	-	MgO _{szabad} : 3 hűtés: 1
Nincs hatása	1	-	1	-	1	3	1	3	6	-	-
Javul	9	-	1	-	-	-	1	4	9	1	hűtés:2

A klinkerek mikroszerkezete és őrlhetősége közötti összefüggéseket tárgyaló szakirodalom feldolgozásával Hills is foglalkozott [19]. A klinker őrlhetőségét elsődlegesen befolyásoló tényezők az alit- és belit-kristályok méretét és mennyiségét tekintette, melyek alapján kidolgozott egy relatív skálát a klinkerek őrlhetőségének becslésére (2. táblázat)

2. táblázat: A klinker – relatív skála szerinti – őrlhetőségének becslése a kristályméret és – tartalom alapján [19]

Relatív őrlhetőségi skála (rangsor)*	Alit-tartalom	Belit-tartalom	Alit-kristályméret	Belit-kristályméret
1	nagy	kicsi	kicsi	kicsi
2	nagy	kicsi	nagy	kicsi
	nagy	kicsi	kicsi	nagy
	kicsi	nagy	kicsi	kicsi
3	nagy	kicsi	nagy	nagy
	kicsi	nagy	nagy	kicsi
	kicsi	nagy	kicsi	nagy
4	kicsi	nagy	nagy	nagy

* 1 – legkönnyebben őrlhető; 4 – legnehezebben őrlhető.

Unland¹ [18] ugyanakkor a klinkerek őrlhetőségi adatainak feldolgozását is elvégezte. 198 db – németországi cementgyárakból származó – üzemi klinker Zeisel-féle őrlhetőségét 3000 cm²/g Blaine-felületre vonatkoztatva úgy találta, hogy a klinkerek őrlhetősége – a gyakorisági hisztogram alapján – lognormális eloszlást követ. Elsősorban statisztikai és mérnöki megközelítések, másodsorban pedig a cementmalmok méret szerinti osztályozása alapján a klinkereket 7 őrlhetőségi osztályba sorolta. Az őrlhetőségi osztályok határértékeit a klinkerek őrlhetőségének lognormális eloszlásának szórását felhasználva határozta meg, a kapott értékeket egész számokra kerekítve (3. táblázat).

¹ hivatkozva az Opoczky, L.; Gavel, V.: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. 10th European Symposium on Comminution, Heidelberg, (2002) előadásra

3. táblázat: A klinkerek őrlhetőségi osztályai Unland nyomán [18]

Jelölés	Őrlhetőségi osztály	Osztályba sorolás a fajlagos energiafelhasználás alapján [kWh/t]
M^{+++}	extrém könnyen	< 25
M^{++}	nagyon könnyen	25-től 27-ig
M^{+}	könnyen	27-től 30-ig
M^0	normál	30-től 34-ig
M^{-}	nehezen	34-től 40-ig
M^{--}	nagyon nehezen	40-től 50-ig
M^{---}	extrém nehezen	> 50

A klinker **őrlhetősége** különösen fontos szerepet játszik a csökkentett klinkerhányadú cementek előállításánál. Ez a paraméter azonban nemcsak azért fontos, mert nagymértékben befolyásolja az őrlőberendezés működését, az őrlési folyamat hatékonyságát és az őrlés energiaigényét, hanem azért is, mert jelentős hatással van az előállított cement – és ezen belül a klinkerhányad és a cementkiegészítő anyag-hányad – finomságára, ill. szemcseméret-eloszlására és ezáltal minőségére – szilárdságára és alkalmazástechnikai tulajdonságaira – is.

A szakirodalom, ill. a tudományos előzmények alapján megállapítható:

- A klinker őrlhetőségének vizsgálati módszereire, valamint az őrlhetőség alapján történő minősítésére vonatkozó előírásokat a jelenlegi műszaki szabályozások nem tartalmazzák.
- A klinker őrlhetősége és az azt befolyásoló paraméterek között általános érvényű matematikai összefüggések nem állapíthatók meg, de bizonyos tendenciák kimutathatók.
- A szakirodalomban közölt, a klinkerek őrlhetősége, kémiai-ásványi összetétele, szövetszerkezete és a gyártástechnológiai paraméterek közötti összefüggések vonatkozásában tett megállapítások általában kis számú klinker vizsgálatán alapszanak, mindössze néhány jellemző közötti összefüggést taglálnak és gyakran ellentmondanak egymásnak. A klinkerek őrlhetősége és az azt befolyásoló tényezők közötti összefüggések jobb megismerése érdekében éveken keresztül számos klinkerminta

tanulmányozása szükséges, különös tekintettel az egyes cementgyárakban a klinker minőségét érintő technológiai változásokra.

- A klinkerek őrlhetőségére vonatkozó megállapítások összehasonlítása azért is ütközik nehézségekbe, mert jellemzésére az egyes szerzők különböző mérőszámokat alkalmaznak. Ezért a klinkerek őrlhetőségének jellemzésére csak a széles körben elfogadott őrlhetőségi jelzőszámok használata indokolt.
- A klinkerek őrlhetőség szerinti eloszlásának típusát és ezáltal az őrlhetőségi osztályok kialakítását is nagymértékben befolyásolja, hogy az értékelésbe mikor – régi vagy új technológiákkal – gyártott klinkerek és cementgyáranként milyen arányban kerülnek bevonásra.

Fentiekkel összefüggésben kutatásaim fő célkitűzései:

- A klinkerek őrlhetőség alapján történő osztályozási rendszerének kidolgozása a hazai cementgyárak által az utóbbi időben – 1997-2010. között – gyártott üzemi klinkerek őrlhetőségének Zeisel- és Bond-féle módszerrel végzett vizsgálata, ill. a Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_i) és a Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékek alapján, külön figyelmet fordítva arra, hogy az egyes cementgyárak klinkerei – lehetőség szerint – megközelítőleg azonos arányban szerepeljenek a vizsgálatokban, ill. az értékelésben.
- Hazai üzemi klinkerek komplex – kémiai-ásványi összetételének, szövetszerkezetének és őrlhetőségének – vizsgálata alapján annak megállapítása, hogy mely gyártástechnológiai paraméterek befolyásolják elsősorban a klinker őrlhetőségét, különös tekintettel a hazai cementgyárakban az utóbbi években megvalósított technológiai változtatásokra, fejlesztésekre.
- Mivel az utóbbi időben a hazai cementipar is rákényszerült az alternatív nyers- és tüzelőanyagok felhasználására, miáltal megnőtt a klinkerbe bevitt egyes nyomelemek száma és mennyisége, ezért üzemi és modellklinkerek őrlhetőségének vizsgálata alapján annak megállapítása, hogy ezen nyomelemek (bárium, cink, foszfor, króm, nikkel, titán) hogyan befolyásolják a klinker őrlhetőségét.

2.2. Az őrlési finomság jelentősége a portlandcementek minőségének alakulásában

A cementgyártás technológiai folyamatának egyik meghatározó lépcsője a cementőrlés, melynek célja a klinkerben lévő kémiai energia felszabadítása. A cementőrlés azonban igen energiaigényes folyamat.

Egy cement adott őrlőberendezésben történő előállításának energiaigényét – a klinker és a cementkiegészítő anyagok őrlhetősége mellett – az elérendő őrlési finomság nagymértékben befolyásolja, ami viszont meghatározó szerepet játszik a cement számos tulajdonságának (szilárdság, alkalmazástechnikai tulajdonságok) alakulásában. Ezért a cement optimális őrlési finomságának megállapítása, ill. az őrlési finomsággal és a cementminőséggel kapcsolatos kérdések régóta foglalkoztatják a kutatókat.

Troxell és szerzőtársai [20] megállapítása szerint a cement fajlagos felületének 1 %-os növekedése a 7 napos szilárdság 2 %-os és a 28 napos szilárdság 1 %-os növekedését eredményezi.

A portlandcementek őrlési finomságának, ill. szemcseösszetételének és szemcseméret-eloszlásának jelentőségét a cement minősége vonatkozásában a hazai kutatók is már régen felismerték.

Beke [12], [21] szerint a portlandcement Blaine-felülete mérőszáma ugyan a kezdőszilárdságnak, de a végszilárdságot nem a fajlagos felület befolyásolja. Ezen megállapítást Opoczky [13] kísérletei is igazolták. Az általa vizsgált portlandcementeknél a szilárdság optimuma a klinkerőrlemény 5000 cm²/g Blaine-felülete körül volt, a fajlagos felületet tovább növelve a 28 napos szilárdság már visszaesett. Ugyanakkor az őrlési idő növelésével a kezdőszilárdság (1 napos korban) minden esetben nőtt, még akkor is, ha az őrlési finomság gyakorlatilag alig változott [22].

Beke [12], [21] a portlandcementek szilárdságával összefüggésben az őrlési műveletet elmélyülten tanulmányozta. Saját kísérletei, elméleti megfontolások és a szakirodalom tanulmányozása alapján arra a következtetésre jutott, hogy a portlandcement szilárdságát és szilárdulási ütemét – azonos kémia-ásványi összetétel mellett – a szemcseméret-eloszlás, ill. a szemcseösszetétel határozza meg.

Kiterjedt vizsgálatokkal bizonyította, hogy a cement minőségét általánosan jellemző 28 napos szilárdságra vonatkozóan a 3-30 μm -es szemcsefrakció az irányadó [11], [12], [21], [23], melynek kívánatos mennyisége kb. a következő:

- közönséges portlandcementeknél: 40-50 %;
- nagyszilárdságú portlandcementeknél: 55-65 %;
- nagy kezdőszilárdságú portlandcementeknél több, mint 70 %.

Nyílt rendszerű őrléssel azonban a nagy kezdőszilárdságú cement kívánt szemcseösszetétele még erősen lecsökkent kihozatal mellett sem volt elérhető [24].

Kuhlmann és szerzőtársai [25] németországi üzemi klinkerek vizsgálata alapján szintén azt a következtetést vonták le, hogy a cement fajlagos felülete sokkal inkább a korai (1-3 napos), mint a későbbi (28 napos) szilárdságát befolyásolja. Különböző szemcsefrakciók keverékeinek vizsgálata alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a korai szilárdság akkor növekszik, ha nő a cementben a 0-3 μm -es szemcsefrakció mennyisége, a 28 napos szilárdság növeléséhez ellenben a 3-25 μm -es szemcsefrakció mennyiségének növelése szükséges.

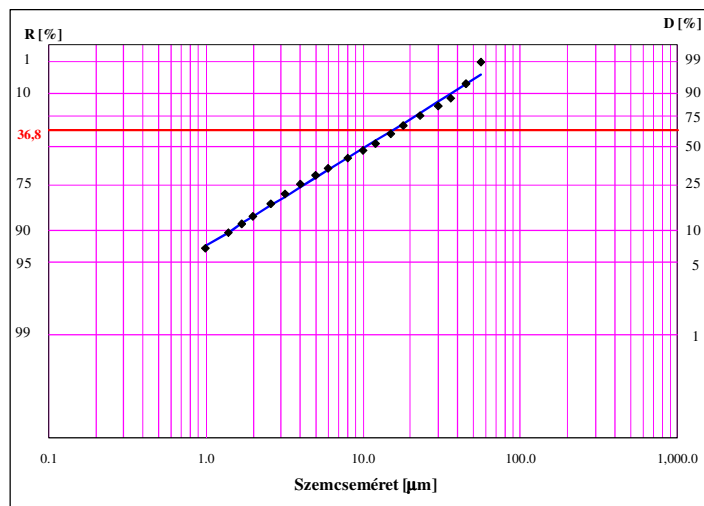
Később Zhang és Napier-Munn [7] ASTM szabványok szerint különböző típusú, cementkiegészítő anyagot nem tartalmazó cementeknek az őrlési folyamat – cementminőség szempontjából történő – optimalizálása céljából végzett vizsgálata alapján matematikai összefüggéseket határoztak meg a cement fajlagos felülete, szemcseösszetétele és szilárdsága között, a kémiai összetételt is figyelembe véve. Vizsgálataik szerint a fajlagos felület növekedésével a cement korai és későbbi szilárdsága egyaránt növekedett. Ők is kimutatták azonban, hogy a cement korai szilárdságát (3-7 napos) a $< 8 \mu\text{m}$ szemcsefrakció mennyisége határozza meg, míg a későbbi (28 napos) szilárdság a 8-32 μm -es szemcsefrakció mennyiségétől függ.

Révay [26] különörölt klinker és cementkiegészítő anyagok utólagos keverésével előállított cementek vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy a cementkiegészítő anyagot tartalmazó cementek esetében a „teljes” cement frakcióösszetétele és a 28 napos nyomószilárdság között nincs korreláció, azoban a klinkerhányad 3-32 μm -es frakciója és a cement szilárdsága között fennáll a Beke által 40 évvel korábban megállapított korreláció.

Beke [12], [23], [27], [28] az őrlmények finomságának jellemzésére szolgáló vizsgálati és értékelési módszereket tanulmányozva azt a következtetést vonta le, hogy a portlandcementek

örlési finomságának, ill. szemcseméret-eloszlásának jellemzésére a Rosin-Rammler-Sperling-Bennett(RRSB)-egyenlet (1) használata indokolt. A cementek szemcseméret-eloszlásának leírására az RRSB-egyenletet alkalmazva kimutatta, hogy a cement szemcseméret-eloszlása az RRSB-egyenletnek megfelelő hálón (DIN 66145 háló) – ahol az abszcissza x_{ekv} szemcseméret egyszeri logaritmusa, az ordináta pedig $1/R$ kétszeres logaritmusa – ábrázolva jó közelítéssel egyenest ad. Az egyenes iránytangense n (egyenletességi tényező), és a 36,8 % szitamaradéknak megfelelő vízszintesről az x' (finomsági mérőszám) szemcseméretet metszi ki (2. ábra).

$$1 - D(x) = R(x) = e^{-\left(\frac{x}{x'}\right)^n} \quad (1)$$



2. ábra: $\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületű üzemi cement szemcseméret-eloszlása az RRSB-egyenletnek megfelelő (DIN 66145 szerinti) hálón ábrázolva

Az RRSB-eloszlás matematikai taglalása alapján megállapította, hogy annak érvényessége a kis szemcsék tartományában (mikrométeres nagyságrendnél) megszűnik, attól kezdve már nem írja le és nem írhatja le a valóságos viszonyokat [28].

Beke [28], [29] nemcsak az ábrázolásban, hanem számításban is a szemcseméret logaritmusát alkalmazva kimutatta, hogy az RRSB-eloszlás két állandója x' és n az aprítás sztochasztikus folyamatának két fontos statisztikai jellemzője:

- x' - finomsági mérőszám az eloszlás módusza, vagyis az a szemcseméret, mely az adott őrlményben, ill. cementben legnagyobb gyakorisággal fordul elő;

- n - egyenletességi tényező pedig a szórással fordítottan arányos, $n = 1,282/\sigma$.

Beke [21] megállapítása szerint az őrlés agglomerációmentes szakaszában az egyenletességi tényező (n) növekvő tendenciájú, de növekedése fokozatosan lassuló és az agglomeráció érvényre jutásával csökkenővé válik, ami a cement szilárdságának visszaesését okozza. Ezért az egyenletességi tényező (n) maximumának megfelelő őrlési finomságnál az őrlési folyamat gazdaságossága és a cementminőség romlásának elkerülése érdekében az őrlést abba kell hagyni.

Opoczky [13], [30] vizsgálatai szerint viszont az egyenletességi tényező (n) csökkenése nem feltétlenül jelzi az agglomeráció fellépését, ugyanis a tapadás nem korlátozódik bizonyos frakciókra, hanem az egész anyagra (klinker) kiterjedően megy végbe. Klinkerőrleményekben az agglomeráció a legfinomabb frakció mennyiségének csökkenésével, ill. a legdurvább frakció mennyiségének növekedésével kezdődik. Az agglomeráció következtében az egyenletességi tényező (n) csökken és ezzel egyidejűleg a finomsági mérőszám (x') növekszik, ami a cementminőség romlásához vezet. Ezért hangsúlyozta, hogy az egyenletességi tényező (n) változásának vizsgálatát célszerű a finomsági mérőszám (x') változásának vizsgálatával együtt végezni, mert ez a két paraméter együttesen jellemzi az őrlemény fizikai állapotát [31].

Beke és Opoczky megállapításait Mrákovitsné és Verdes [32] kísérletei is igazolták. A laboratóriumi és üzemi kísérletek során előállított portlandcementek esetében a szemcseméret-eloszlás kedvező (egyenletes) irányba történő befolyásolásával – a malomterhelés és a szélosztályozó fordulatszámának változtatásával – a cement kisebb Blaine-felülete ellenére is teljesítette a szabványos szilárdsági követelményeket. Őrlést segítő anyag adagolásakor pedig a portlandcement szemcseméret-eloszlásának még kedvezőbb (szűkebb) alakulása a szilárdsági eredményekben is megnyilvánult.

Opoczky [33], [34], [35], [36], [37], [38] – a többkomponensű cementekre is kiterjesztve – megerősítette Beke korábbi megállapításait és az RRSB-egyenlet paramétereit matematikai jelentésükön túlmenően anyagminőségi szempontból is értelmezte: az egyenletességi tényező (n) a szemcseméret-eloszlás szórásának, „szélességének” a mérőszáma, azaz minél kisebb az n , annál „szórtabb”, „szélesebb” a szemcseméret-eloszlás; a finomsági mérőszám x' az őrlemény finomságának a mérőszáma, minél kisebb az x' , annál finomabb az őrlemény (cement). Az RRSB-egyenlet alkalmazásának előnye a cementek szemcseméret-eloszlásának leírására, ill. jellemzésére abban rejlik, hogy x' és n értéke közvetlen vagy közvetett összefüggésbe hozható a cement minőségével, ill. egyes alkalmazástechnikai tulajdonságaival, sőt a klinker és a

cementkiegészítő anyagok őrlhetőségével is. Az erre vonatkozó kutatási eredmények a következő fejezetben kerülnek részletesebb ismertetésre.

Pandey [39] szerint azonos fajlagos felület mellett a kisebb egyenletességi tényezőjű ($n \sim 0,7-1,1$) portlandcementek hidratációja gyorsabb, mint a nagyobb egyenletességi tényezőjűeké ($n \sim 2,5-3,0$). Általános megfogalmazása szerint a „keskeny” szemcseméret-eloszlású keverékekben több a kitöltendő „hézag”, ezért a „keskeny” szemcseméret-eloszlású cementeknek nagyobb a vízigénye, így a cement betonban történő felhasználásakor a keverővíz mennyiségének növelése szükséges, ami viszont a már megszilárdult betonban nagyobb porozitást eredményez, ezáltal csökkentve annak szilárdságát.

Palm és Wolter [40] legfrissebb kutatásaikat már eleve a legjobb térkitöltéssel rendelkező cementek különböző szemcsefrakciókból történő előállítására alapozzák.

2.3. A cementkiegészítő anyagok általános jellemzése és a cement minőségére gyakorolt hatásuk áttekintése

A cementkiegészítő anyagok olyan anyagok, melyeket a cement gyártása során 5 m/m%-nál nagyobb mennyiségben adagolnak a klinkerhez (együttőrlési technológia) vagy a cementhez (különőrlési+keverési technológia) az előállítandó cement tulajdonságainak célirányos befolyásolása céljából, ugyanis a cementgyártók az előírt szilárdságon kívül egyéb – alkalmazástechnikai szempontból – előnyös tulajdonságokat is igyekeznek biztosítani cementjeiknek.

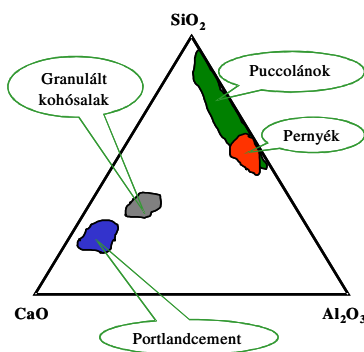
A cementekre vonatkozó követelményeket tartalmazó, jelenleg érvényes európai műszaki szabályozás, ill. annak honosított változata az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész. Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” termékszabvány összetétel alapján 27 cementfajtát különböztet meg, melyek közül 26 fajta valamilyen cementkiegészítő anyagot tartalmaz (lásd Függelék) [66].

Ezen európai szabvány kidolgozásának elsődleges célja az volt, hogy az Európai Unió területén gyártott cementtípusokat egységesítse és azok minőségére vonatkozóan általános követelményeket fogalmazzon meg [41], [42], [43].

A nagy mennyiségű cementkiegészítő anyagot tartalmazó, csökkentett klinkerhányadú cementek egyúttal környezetbarát cementeknek is nevezhetők, ugyanis:

- nagy mennyiségű cementkiegészítő anyagot és kevesebb klinkert tartalmaznak, tehát a klinkerégetéshez kevesebb mészkövet és tüzelőanyagot használnak fel, miáltal csökken a CO₂-emisszió;
- mivel cementkiegészítő anyagként általában ipari melléktermékeket – granulált kohósalakot, szénérőműi pernyét stb. – használnak, így azok deponálási gondjai csökkennek;
- továbbá az ipari melléktermékek felhasználásával kímélhetők a természetes nyersanyagforrások;
- a kohósalakcementeknél pedig újabban már figyelembe veszik az ún. albedo-hatást, ill. albedo-értéket is, vagyis azt, hogy a világosabb színű, nagyobb fényvisszaverő képességű felületek lokálisan hozzájárulnak a globális felmelegedés csökkentéséhez, ami CO₂-egyenértékben kifejezhető [44].

A hazai cementiparban felhasznált cementkiegészítő anyagok – granulált kohósalak, savas jellegű szénérőműi filterpernye, természetes puccolánok (trassz) – területei a CaO-SiO₂-Al₂O₃ háromösszetevős rendszerben a 3. ábrán láthatók.



3. ábra: A hazai cementiparban felhasznált cementkiegészítő anyagok területei a CaO-SiO₂-Al₂O₃ háromösszetevős rendszerben [10]

A cementkiegészítő anyagok tulajdonságaik alapján hidraulikus, ill. puccolános tulajdonságú és inert anyagokra, keletkezésük szerint pedig természetes és mesterséges² eredetűekre oszthatók [8].

Cementkiegészítő anyagok osztályozása

Tulajdonságuk szerint

<u>Hidraulikus, ill. puccolános tulajdonságú</u>	<u>Inert</u>
Finomőrlés után vízzel összekeverve önmagukban és/vagy oldott kalcium-hidroxid $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ jelenlétében – gyakorlatilag vízben oldhatatlan reakcióterméket képezve – megkötnek: • granulált kohósalakok, • szénerőműi filterpernyék, • természetes puccolánok (pl. trassz).	A cement hidratációs és szilárdulási folyamataiban gyakorlatilag nem vesznek részt, és a megszilárdult cementkőben „töltőanyag” ill. „mikrofiller” szerepet játszanak: • mészkövek.

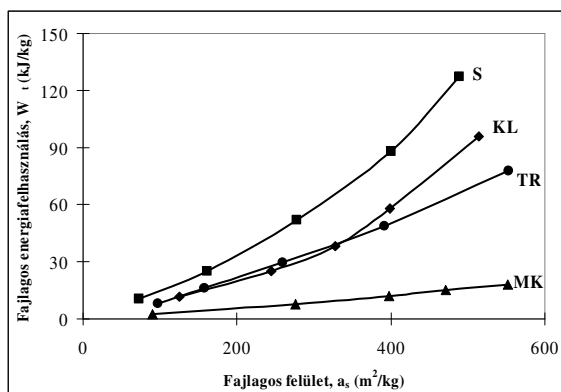
Keletkezésük szerint

<u>Természetes</u>	<u>Mesterséges</u>
• természetes puccolánok (pl. trassz), • mészkövek.	• granulált kohósalakok, • szénerőműi filterpernyék.

Opoczky [35], [36], [38] a cementkiegészítő anyagokat – őrlhetőségük alapján – két csoportra osztotta (4. ábra):

- a klinkernél nehezebben őrlhetőkre (pl. granulált kohósalak), és
- a klinkernél könnyebben őrlhetőkre (pl. trassz, mészkő).

² A mesterséges eredetű cementkiegészítő anyagok általában különböző ipari eljárásoknál keletkezett melléktermékek, hulladékok.



S: granulált kohósalak; KL: klinker; TR: trassz; MK: mészkő

4. ábra: A klinker és a cementkiegészítő anyagok őrlhetősége [36]

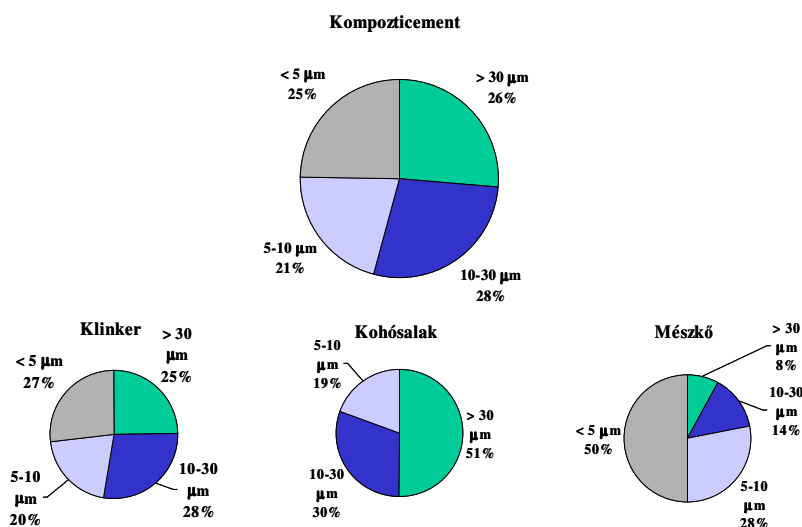
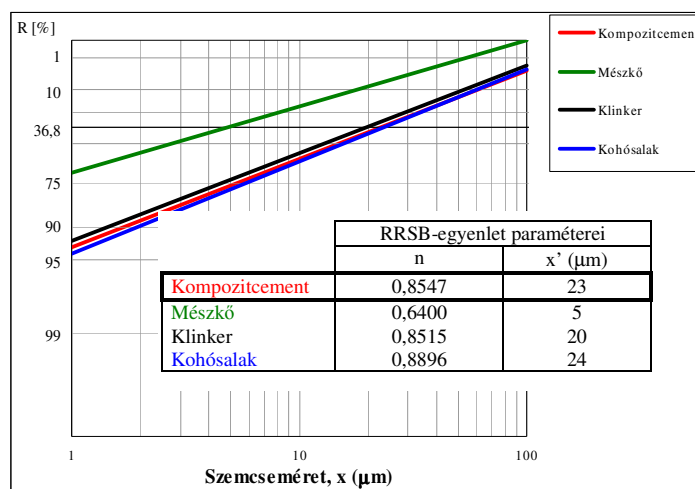
A könnyen őrlhető mészkő őrlése esetében általában „szélesebb” szemcseméret-eloszlású, azaz kisebb egyenletességi tényezőjű ($n \approx 0,6-0,7$), a nehezebben őrlhető (pl. klinker, granulált kohósalak) őrlésekor pedig „szűkebb” szemcseméret-eloszlású, azaz nagyobb ($n \approx 1,0-0,9$) egyenletességi tényezőjű őrlmények keletkeznek. A cementkiegészítő anyagként felhasznált szénerőművi filterpernyék általában már eredeti állapotban is „szűk” ($n \geq 1$) szemcseméret-eloszlással rendelkeznek, ami a leválasztási és nem a törési, ill. őrlési folyamat következménye (4. táblázat).

4. táblázat: Különböző őrlhetőségű anyagok szemcseméret-eloszlása [8]

Anyag	Őrlési idő [h]	Finomsági jellemzők		
		Blaine-felület [m^2/kg]	RRSB-egyenlet paraméterei egyenletességi tényező (n)	finomsági mérőszám (x') [μm]
Klinker	1	~350	0,9213	18
Granulált kohósalak	1	~200	0,9572	36
Trassz	1	~300	1,0628	22
Szénerőművi pernye	eredeti	~350	1,0870	60
Mészkő	1	~700	0,6477	15

Opoczky [35], [38] kísérleti úton bizonyította, hogy a többkomponensű cementek különböző őrlhetőséggel rendelkező anyagokból együttőrléssel történő előállításakor az egyes komponensek őrlhetősége befolyásolja a cement szemcseméret-eloszlását és az egyes komponensek frakciók szerinti megoszlását. Vizsgálatai szerint a 70 m/m% klinker mellett 20 m/m% granulált kohósalakot és 10 m/m% mészkövet tartalmazó cement együttőrléssel történő előállításakor a nehezen őrlhető kohósalak a legdurvább, a hozzá képest könnyebben őrlhető klinker a közepes, a legkönnyebben őrlhető mészkő pedig a legfinomabb frakcióban

dúsul fel. A mészkő finom részecskéi a nagyobb klinker-, ill. kohósalakszemcsék között lévő üregekben, hézagokban helyezkednek el, ezáltal „tökéletesebb” térkitöltést biztosítva. A többkomponensű kompozitcementek szemcseméret-eloszlását a cement összetétele, vagyis az egyes komponensek minősége és mennyisége befolyásolja alapvetően (5. ábra).



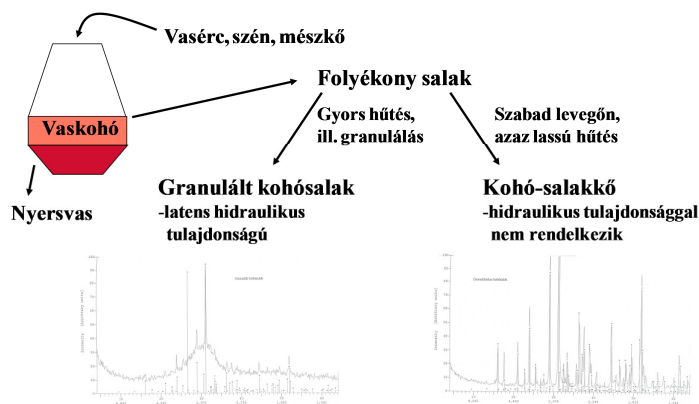
5. ábra: A többkomponensű kompozitcement, a klinker, a granulált kohósalak és a mészkő szemcseméret-eloszlása és frakciók szerinti megoszlása együttörléssel előállított többkomponensű kompozitcementben
[cement Blaine-felülete ~4000 cm²/g] [8]

Vizsgálatai szerint a cement szemcseméret-eloszlása, ill. egyenletességi tényezője (n) a cement minőségét, elsősorban vízigényét döntően befolyásolja. A nagyobb egyenletességi tényezőjű (n), azaz „szűkebb” szemcseméret-eloszlású többkomponensű kompozitcementek nagyobb, a kisebb

egyenletességi tényezőjű (n), azaz „szélesebb” szemcseméret-eloszlásúak pedig kisebb vízigényűek. Ezen kutatási eredmények az egyes cementkiegészítő anyagokra vonatkozó fejezetben kerülnek ismertetésre.

2.3.1. Granulált kohósalak

A vasgyártás során keletkező kohósalak cementipari felhasználásának lehetőségeit elsősorban a folyékony salak megszilárdulásának, ill. hűtésének sebessége határozza meg. Ugyanis a hűtés sebessége módosítja a salak fizikai jellemzőit, kristályos és üveges fázis tartalmát, ezáltal hidraulikus tulajdonságait. Ha a folyékony salakot igen gyorsan hűtik le, ill. granulálják, akkor nagy mennyiségű üvegfázist tartalmazó, latens hidraulikus tulajdonságokkal rendelkező ún. granulált kohósalak keletkezik, melyet a hazai cementipar is régóta felhasznál cementkiegészítő-anyagként. Ha viszont a folyékony salakot a szabad levegőn hagyják megszilárdulni, amikor is az csak lassan hűl le, akkor kristályosodása nagymértékben végbemegy és így igen tömör, nagy szilárdságú ún. kohó-salakkő, rövidítve salakkő képződik, amely a granulált kohósalakkal azonos kémiai összetételű, de kristályos szövetszerkezetű, ezért hidraulikus tulajdonságokkal nem rendelkezik (6. ábra).



6. ábra: Vaskohászati salakok

A granulált kohósalak a cementkiegészítő anyagok közül a legértékesebb, mivel rejtett (latens) hidraulikus tulajdonságokkal rendelkező anyag, amely finomörlés után vízzel összekeverve önmagában is megköt, ill. hidraulikusan szilárdul. Vízzel való reakciójának, hidratációjának, szilárdulásának sebessége Ca^{2+} -ion és SO_4^{2-} -ion jelenlétében nő:

- Ca^{2+} -ion aktiváló hatását „alkális gerjesztés”-nek,
- SO_4^{2-} -ion aktiváló hatását „szulfátos gerjesztés”-nek nevezik.

A granulált kohósalak cementkiegészítő anyagként történő felhasználása esetében az „alkális gerjesztő” szerepét a cement hidratációja során keletkező $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a „szulfátos gerjesztőt” pedig a CaSO_4 -tartalmú cement-kötésszabályozóval bevitt SO_4^{2-} -ionok töltik be.

A granulált kohósalak fontosabb kémiai komponensei, melyek mennyisége, ill. aránya a kohósalak hidraulikus aktivitását befolyásolja, a CaO , SiO_2 , Al_2O_3 és MgO . Az egyes komponensek hatása a granulált kohósalak hidraulikus tulajdonságaira a következőkben nyilvánul meg [5], [8], [45], [46], [47], [48], [49]:

- *Kalcium-oxid* (CaO) (30-55 m/m%): a granulált kohósalakban általában lekötött formában (larnit - C_2S és gehlenit - C_2AS) fordul elő, mennyiségének növekedésével nő a granulált kohósalak hidraulikus aktivitása. A granulált kohósalakok szabad CaO -t nem tartalmaznak.
- *Alumínium-oxid* (Al_2O_3) (8-24 m/m%): igen értékes komponens, mely a granulált kohósalak hidraulikus aktivitását növeli. Legkedvezőbbek az olyan kohósalakok, melyek nagy mennyiségű Al_2O_3 -ot és CaO -t tartalmaznak.
- *Magnézium-oxid* (MgO) (1-18 m/m%): a granulált kohósalakban általában lekötött formában (akermanit – C_2MS_2 , mervinit – C_3MS_2 stb.) fordul elő. Kedvező hatást gyakorol a granulált kohósalak hidraulikus aktivitására, nagyobb mennyiségben azonban térfogatállandósági problémákat okozhat.
- *Szilícium-dioxid* (SiO_2) (28-38 m/m%): nem járul hozzá a granulált kohósalak hidraulikus aktivitásának növeléséhez, sőt a nagy SiO_2 -tartalom a hidraulikus aktivitást csökkenti.
- *Mangán-oxid* (MnO) (1-3 m/m%): a granulált kohósalakokban főleg más ásványokba beépülve fordul elő. A MnO 5 m/m%-ig gyakorlatilag nem befolyásolja a hidraulikus aktivitást.
- *Vas-oxid* (FeO , Fe_2O_3) (1-3 m/m%): a granulált kohósalak hidraulikus aktivitását gyakorlatilag nem befolyásolja.
- *Kén* (1-2 m/m%): a granulált kohósalakban különböző szulfidok – leggyakrabban kalcium-szulfid (CaS) – formájában fordul elő, mely kis mennyiségben kedvező hatást gyakorol a hidraulikus aktivitásra.

A felsorolt komponenseken kívül a granulált kohósalakokban kis mennyiségben előfordul foszfor, titán, kálium, nátrium stb., melyek közül a TiO_2 1 m/m%-ot meghaladó mennyiségben jelentősen csökkenti a hidraulikus aktivitást [50].

A granulált kohósalakok hidraulikus aktivitása ásványi, ill. fázisösszetételüktől függően széles határok között változhat. Mivel hiányzik a granulált kohósalakok hidraulikus aktivitása és kémiai-ásványi összetétele közötti mennyiségi összefüggést megalapozó elmélet, ezen összefüggés leírására számos empirikus képletet fejlesztettek ki [47], [48], [49] melyek közül néhányat egyes szabványokba is beépítettek. Az 5. táblázatban összefoglalt aktivitási jelzőszámok növekvő értéke növekvő hidraulikus aktivitást jelent.

5. táblázat: Granulált kohósalakok aktivitási jelzőszámai

Empirikus jellemzők szerint	Bázicitási modulus (M_b)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$
	Aktivitási modulus (M_a)	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$
DIN 1164 sz. szabvány szerint	Aktivitási index ($I_{a \text{ DIN}}$)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$
ASTM C 205-53 T és ASTM C 358-55 T szabványok szerint	Aktivitási index ($I_{a \text{ ASTM}}$)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$

A granulált kohósalakok vizsgálatát és értékelését Magyarországon az MSZ 4706-3:1998 „Cementkiegészítő anyagok. Granulált kohósalak”, valamint az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” szabványok előírásai szerint végezzük (6. táblázat).

6. táblázat: A granulált kohósalakok kémiai összetételére vonatkozó követelmények

MSZ 4706-3 sz. szabvány szerinti követelmények
$\text{SO}_3 \leq 3,5 \text{ m/m\%}$
$\text{MnO} \leq 5,0 \text{ m/m\%}$
$\text{Cl}^- \leq 0,1 \text{ m/m\%}$
MSZ 4706-3 sz., ill. MSZ EN 197-1 sz. szabványok szerinti követelmények
$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 \geq 67 \text{ m/m\%}$
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} > 1$

A granulált kohósalak cementkiegészítő anyagként történő alkalmazhatóságának megítélése szempontjából legfontosabb jellemzője a szilárdsági határfok (H), ami annak jellemzésére

szolgál, hogy az adott kohósalak mennyire járul hozzá a felhasználásával előállított cement szilárdságához.

A granulált kohósalak fő alkotórésze az ún. „salak-üveg”, mely mikroheterogén szerkezettel rendelkezik, vagyis a „rendezetlen üvegfázis” mellett többé-kevésbé rendezett „kvázikristályos” fázisokat (gehlenit – C_2AS , akermanit – C_2MS_2 , mervinit – C_3MS_2 , monticellit – CMS, stb.) is tartalmaz [48]. A „salak-üveg”, ill. ez az üveges fázis termodinamikailag instabilis és víz hatására stabilis kristályos fázissá alakul át, tehát hidratálódik, ill. szilárdul. Az ezzel kapcsolatosan legelterjedtebb felfogás szerint a granulált kohósalak aktivitását elsősorban az üveges fázis mennyisége határozza meg.

Megjegyzendő, hogy az MSZ EN 197-1:2011 cement termékszabvány is előírja követelményként a cementkiegészítő anyagként felhasználásra kerülő granulált kohósalakokkal szemben, hogy „...tömegének legalább kétharmad része üveges állapotú ...” legyen. Az üveges fázis meghatározására alkalmazandó vizsgálati módszert vagy arra való hivatkozást azonban a szabvány nem tartalmaz.

Mivel a granulált kohósalak hidraulikus aktivitásának megítélése és ezzel összefüggésben a felhasználásával előállított cementek szilárdságának előrejelzése nem egyszerű feladat, ezzel a kérdéssel számos kutató foglalkozott és foglalkozik.

Detwiler és szerzőtársai [45] szerint a granulált kohósalak kötési tulajdonságait a cementben az alábbi paraméterek határozzák meg:

- kémiai összetétel;
- üveges fázis mennyisége;
- alkáli koncentráció a portlandcement és a granulált kohósalak reakciója során;
- a portlandcement és a granulált kohósalak őrlési finomsága;
- hőmérséklet a hidratáció korai szakaszában.

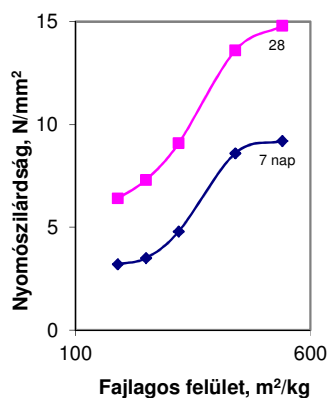
Habár a granulált kohósalak reakcióképessége csökken az üveges fázis mennyiségének csökkenésével, a kohósalak-tartalmú cement szilárdsága és a granulált kohósalak üveges fázis tartalma között nincs lineáris összefüggés.

Wassing [51] öt, egymástól nagymértékben különböző granulált kohósalak vízzel való reakciójának és a felhasználásukkal előállított cementek nyomószilárdságának vizsgálata alapján jó korrelációt mutatott ki a granulált kohósalak indirekt módon – a szulfátkoncentráció

változásából meghatározott „korróziógátló” alumínium-hányad alapján – megállapított kémiai reakcióképessége és a kohósalakcementek szilárdsága között.

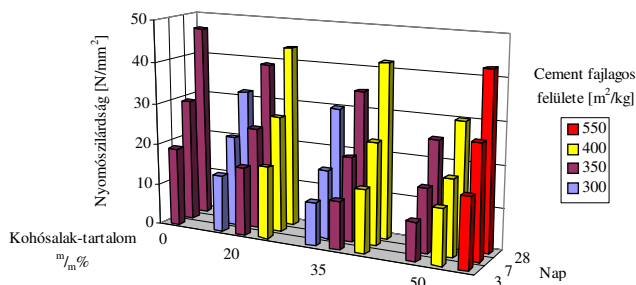
Chen [52], Singh és Middendorf [53] is egyetértenek azonban abban, hogy a granulált kohósalak kémiai összetétele és üveges fázis tartalma közötti összefüggés meglehetősen bonyolult, és a kohósalak reakcióképességének kérdése is igen összetett kérdés. A granulált kohósalak hidraulikus aktivitása nem határozható meg a kémiai összetételből és az üveges fázis mennyiségéből, de véleményük szerint az inkább az üveges fázis összetételétől, mintsem a kémiai összetételtől függ.

Opoczky [49], [54], [55], [56], [57], [58] bizonyította, hogy a granulált kohósalak hidraulikus aktivitása a finomság növelésével jelentősen növelhető. Vizsgálatai szerint ahhoz, hogy a granulált kohósalak hidraulikus aktivitását kellőképpen kifejllesszük, a kohósalakot $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál nagyobb (kb. $400\text{--}450 \text{ m}^2/\text{kg}$) fajlagos felületre kell megörölni (7. ábra). A fajlagos felület értéke a granulált kohósalak minőségétől is függ.



7. ábra: Granulált kohósalak hidraulikus aktivitásának változása az őrlési finomság függvényében [49]

Opoczky [49] vizsgálatai szerint a granulált kohósalakot tartalmazó cement őrlési finomságának, ill. fajlagos felületének növelésével a kohósalakcement szilárdsága nagymértékben növelhető (8. ábra).



8. ábra: A cement nyomószilárdságának változása a kohósalaktartalom és cement őrlési finomságának függvényében (együttőrlés) [49]

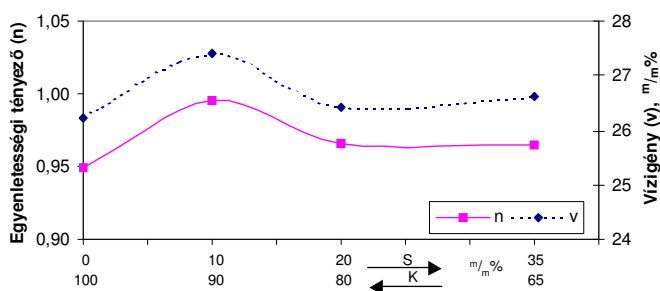
Révay [26] különböző finomságú 75 m/m% klinkerőrlemény és 25 m/m% granulált kohósalak őrlemény frakciók keverékéből előállított cementek szilárdságának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy a cementek 28 napos nyomószilárdsága finomra őrlött kohósalak adagolásával javítható az azonos Blaine-felületű, de kohósalakot nem tartalmazó cementhez képest.

A kohósalak-tartalmú cementek vonatkozásában korábban Opoczky [55] is felvetette a különőrlés szükségességét. Ugyanis vizsgálatai szerint a klinker + granulált kohósalak keverékek őrlhetősége – a Bond-féle munkaindexszel (W_i) jellemezve – a kisebb (< 25 m/m%) és a nagyobb (> 75 m/m%) kohósalak-hányad esetében együttőrlésnél, a középső szakaszon (25-75 m/m% kohósalak tartalom) pedig különőrlésnél kedvezőbb.

Öner [59] vizsgálta a nagyobb mennyiségű granulált kohósalakot tartalmazó együtt- és különőrléssel előállított, nagyobb őrlésfinomságú kohósalakcementek őrlhetőségét és minőségét. Megállapításai szerint a kohósalakcementek különőrlése minden esetben előnyösebb volt az együttőrlésnél mind energetikai, mind pedig cementminőségi (szilárdság) szempontból.

Schaefer [60] tanulmányozta a különböző típusú malmokban (golyósmalom, vertikális malom) történő őrlés hatását a granulált kohósalak hidraulikus aktivitására. Megállapította, hogy ha a salakőrlemények azonos szemcseméret-eloszlással rendelkeznek, akkor a felhasználásukkal előállított kohósalakcementek szilárdulási üteme is hasonló. Felhívja a figyelmet azonban arra, hogy a különböző típusú malmokban előállított salakőrlemények Blaine-felülete különböző volt, még azonos szemcseméret-eloszlás esetén is.

Opoczky [49] kísérleti úton bizonyította, hogy a granulált kohósalakok őrléskor a klinker-örleményekhez képest valamivel „szűkebb” szemcseméret-eloszlású örleményeket adnak. A granulált kohósalak a cementhez adagolva vagy a klinkerrel együtt őrlve a cement egyenletességi tényezőjét (n) és vízigényét (v) vagy egyáltalán nem változtatja meg, vagy pedig csak kis mértékben növeli (9. ábra).



9. ábra: A cement egyenletességi tényezőjének (n) és vízigényének (v) változása a granulált kohósalaktartalom függvényében [49]

A megfelelő minőségű granulált kohósalak cementkiegészítő anyagként történő felhasználása számos előnyös alkalmazástechnikai tulajdonságot biztosíthat a cementnek, melyek közül hazai vonatkozásban az egyik legfontosabb, hogy a granulált kohósalak adagolása fokozza a cementek ellenállását a szulfáttartalmú talajvizekkel szemben [5], [43], [48], [49] [43].

2.3.2. Szénerőműi filterpernye

A hazai cementiparban cementkiegészítő anyagként a széntüzelésű hőerőművek elektrofilterei által leválasztott savas jellegű pernyét használják fel. A szénerőműi filterpernye puccolános tulajdonságokkal, ill. puccolános aktivitással rendelkező porszerű anyag, mely vízzel összekeverve önmagában nem, de oldott – például a cement hidratációja során keletkező – kalcium-hidroxiddal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ reagálva megköt, ill. vízben oldhatatlan reakcióterméket képezve megszilárdul. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és a pernye aktív anyaga – elsősorban a reakcióképes SiO_2 – közötti reakciót puccolános reakciónak nevezik (2).



A filterpernye puccolános aktivitása szempontjából az ún. reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyisége a mérvadó, mely minél nagyobb, annál nagyobb a filterpernye puccolános aktivitása [47], [49]. A filterpernye cementben történő felhasználhatósága szempontjából nem kívánatos komponensek: a szabad CaO , a MgO (különösen ha periklász formájában van jelen), az SO_3 , valamint az el nem égett szén.

A savas jellegű filterpernye puccolános aktivitását alapvetően üveges fázis tartalma határozza meg [53]. Ugyanis a filterpernye azon komponensei reagálnak a kalcium-hidroxiddal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, melyek „üveges állapotban” vannak. A savas jellegű pernyékben az üveges fázisban lévő reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyisége az összes mennyiségnek kb. 70-80 m/m%-át teszi ki [48]. Az üveges fázis mellett a filterpernyék kristályos fázisként általában mullitot ($\text{A}_3\text{S}_2 - \text{A}_2\text{S}$), kvarcot (SiO_2), hematitot (Fe_2O_3), anhidritet (CaSO_4) tartalmaznak.

A szénerőművi filterpernye puccolános aktivitása azonban nem nagy, általában kisebb, mint a természetes puccolános anyagoké és sokkal kisebb, mint olyan „mesterséges” puccolános jellegű anyagoké, mint a szilikapor. Ezért a cement hidratációja során keletkező $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és a filterpernye aktív komponensei közötti puccolános reakció időben igen lassan játszódik le. Ezért többen is foglalkoztak a pernye kémiai aktiválásával tanulmányozásával. Singh és Middendorf [53], [61] jelentős szilárdságnövekedést értek el 20 m/m% pernyetartalmú cementek esetében 3-4 m/m% nátrium-szulfát (Na_2SO_4) adagolásával.

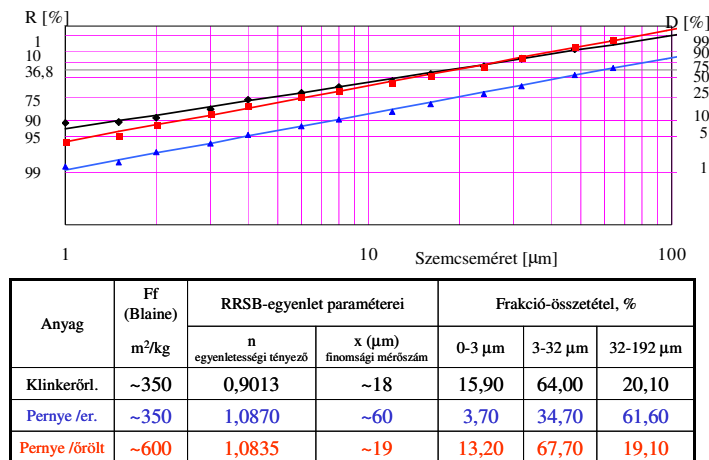
A filterpernye diszperzitásfoka, finomsága igen fontos szerepet játszik a puccolános reakciók lefolyásában, ami alapvetően befolyásolja a pernyetartalmú cement, ill. beton szilárdulási ütemét és szilárdságát [48], [62].

A cementiparban cementkiegészítő anyagként felhasználható szénerőművi filterpernyéket finomságuk alapján a vonatkozó hazai szabványban – MSZ 4706-4:1999 „Cementkiegészítő anyagok. Savas jellegű pernye” – három csoportra osztják, ill. minősítik (7. táblázat)

7. táblázat: Szénerőművi filterpernye finomságának minősítése

Szemcsefinomság	Finom	Közepes	Durva
0,09 mm-es szitamaradék [m/m%]	< 10	10-15 (?)	25-40
fajlagos felület (Blaine) [cm^2/g]	> 4000	3000-4000	< 3000

A szabványban előírt minősítés nem szerencsés, mert a filterpernyék Blaine-felülete és 0,09 mm-es szitamaradéka között nincs egyértelmű összefüggés. Igen gyakran előfordul, hogy egy adott filterpernye fajlagos felülete alapján az egyik, szitamaradéka alapján a másik csoportba sorolható. Ehhez még hozzá kell fűzni, hogy a permeabilitás mérésen alapuló fajlagos felület meghatározás (Blaine-felület) nem nyújt kellő információt a filterpernye valódi szemcseösszetételét illetően. A cementtel azonos fajlagos felületű pernyék általában „durvább” szemcseméret-eloszlással rendelkeznek, mint a cementek (10. ábra) [10].

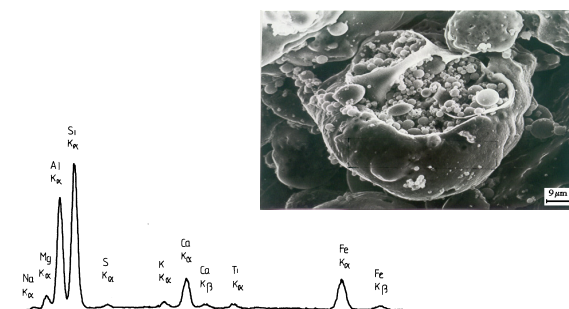


10. ábra: Kb. azonos Blaine-felületű klinkerörlemény és eredeti pernye, valamint örölt pernye finomsági jellemzői [10]

A szénerőművi pernye őrlése vonatkozásában a szakirodalomban korábban az volt a vélemény, hogy elegendő, ha rövid őrléssel a pernye-részecskék felületén lévő „üveghéjat” megtörjük, megkoptatjuk. Ezt a műveletet felületi aktiválásnak nevezik. A legújabb kutatások, vizsgálatok azonban azt bizonyították, hogy ahhoz, hogy a pernye puccolános potenciálját feltárjuk, nem elegendő a pernye-részecskét csak felületileg megkoptatni, hanem szükséges a pernye-részecskét széttörni, annak méretét lecsökkenteni, vagyis a pernyét meg kell őrlni. A pernye puccolános aktivitásának finomőrléssel történő növelésével a deponált – és így cementipari felhasználásra már nem alkalmas – szénerőművi pernyék építőipari felhasználására is lehetőség nyílik [63], [64], [65], [66].

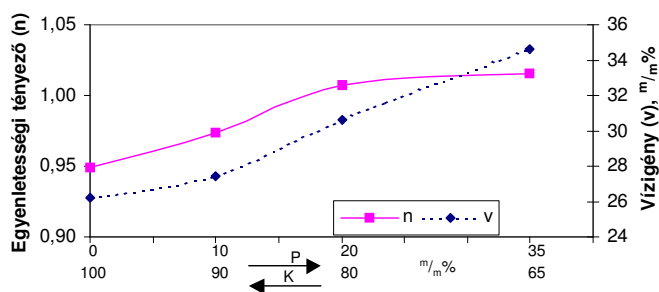
Ugyanis a szénerőművi filterpernye különböző méretű, zárt és nyílt pórusokat tartalmazó, felfúvódott, üveges, gömb-, ill. szabálytalan formájú részecskékből álló porszerű anyag, melyben a nagyobb méretű (~ 80 µm) pernyerészecskék általában sok kisméretű (~ 1-3 µm) részecskét

zárnak magukba (11. ábra) [10]. Opoczky [67], [68] véleménye szerint, mivel ezek a kisméretű részecskék jelentős mennyiségű üveges fázist tartalmaznak, a pernye finomörlésével a reakcióképes felületet megnövelve növelhető a puccolános reakcióban résztvevő üvegfázis mennyisége.



11. ábra: Oroszlányi pernye eredeti minta röntgenspektruma [10]

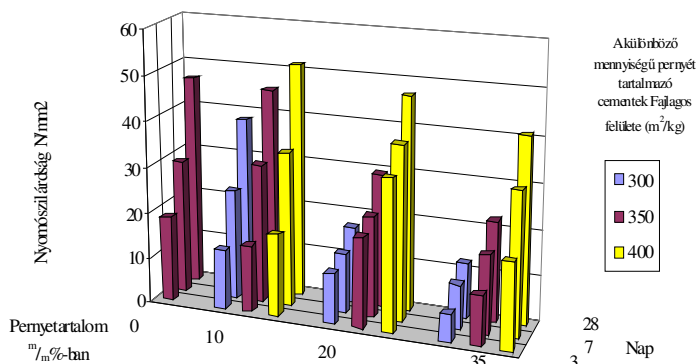
A cementiparban cementkiegészítő anyagként felhasználható – még az ún. „finom szemcsézetű”, azaz viszonylag nagy Blaine-felületű – filterpernyék is „durvább” (finomsági mérőszám alapján) és „szűkebb” (egyenletességi tényező alapján) szemcseméret-eloszlással rendelkeznek, mint az azonos fajlagos felületű klinkerörlemények. Így a filterpernye cementhez történő adagolásakor és mennyiségének növelésekor a cement egyenletességi tényezője (n) nő, azaz a cement szemcseméret-eloszlása egyre „szűkebbé” válik, és ezzel egyidejűleg nő a cement vízigénye (v) (12. ábra) [49].



12. ábra: A cement egyenletességi tényezőjének (n) és vízigényének (v) változása a pernyetartalom függvényében [49]

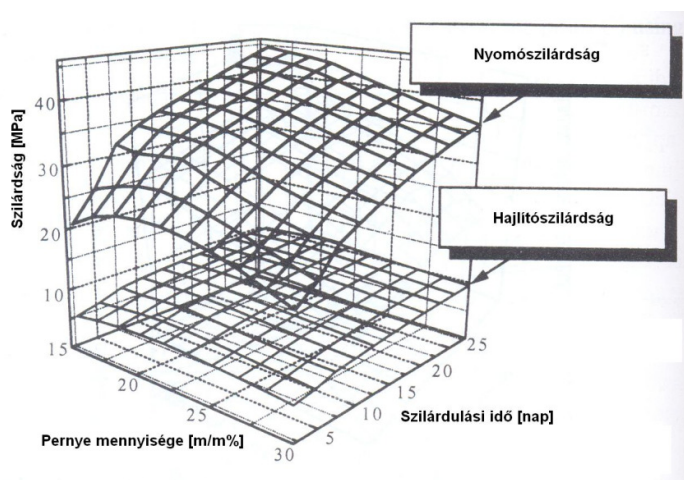
A filterpernye eredeti állapotban történő adagolása, ill. mennyiségének növelése a cement kezdeti nyomószilárdságát (2, ill. 7 napos) általában kedvezőtlenül befolyásolja (13. ábra) [10].

A későbbi – azaz 28 napos – nyomószilárdság már kedvezőbben alakul, ami azzal van összefüggésben, hogy a filterpernye puccolános aktivitása csak a cement szilárdulásának későbbi szakaszában jelentkezik. A szilárdulási folyamat gyorsítása, ill. a nyomószilárdság növelése érdekében a filterpernyét tartalmazó cementek őrlési finomságát jelentősen meg kell növelni [62].



13. ábra: A cement nyomószilárdságának változása a pernyetartalom és a cementfinomság függvényében (együttőrlés) [10]

Djuric és Ranogajec [69] a cement nyomószilárdságának becslésére szolgáló számos matematikai modellt tanulmányozott, melyeket csak bizonyos korlátok között találtak alkalmazhatónak. A pernyetartalmú cementek nyomó- és hajlítószilárdságára vonatkozóan megállapított összefüggésüket a 14. ábra szemlélteti.



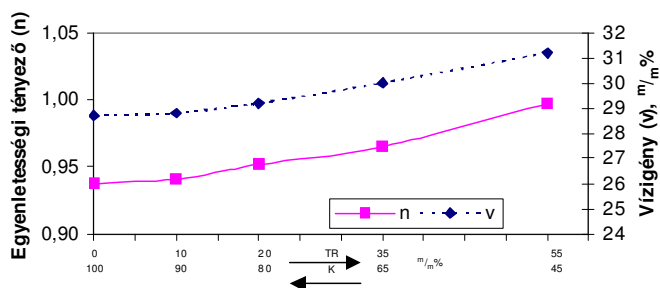
14. ábra: A nyomó- és hajlítószilárdság változása a cement pernyetartalma és a szilárdulási idő függvényében [69]

Az őrlési finomság növelésének kedvező hatása egyrészt a filterpernye puccolános aktivitásának növelésével, másrészt pedig azzal magyarázható, hogy a benne lévő kisméretű részecskék a cementpépben, ill. a megszilárdult cementkőben mikrofiller szerepet is betöltenek.

2.3.3. Természetes puccolán (trassz)

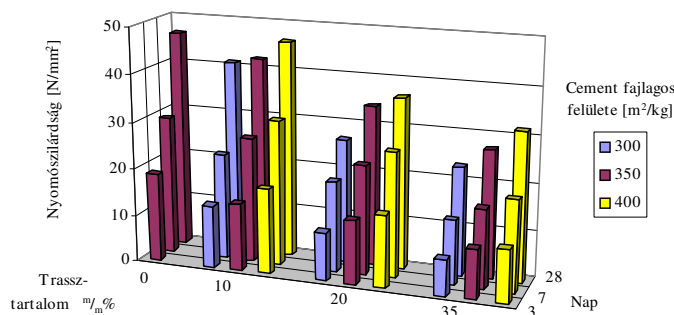
A cementkiegészítő anyagként felhasználható természetes puccolános anyagok – pl. trasszok – a vulkáni hamu átalakulási folyamatai során keletkezett tömör, kőszerű kőzetek, melyek főtömegben aktív alumoszilikát üveget („vulkáni üveg”) tartalmaznak. A jó minőségű trasszok üveges fázis tartalma kb. 55-60 m/m%. A trasszok finomra őrölt állapotban vízzel összekeverve önmagukban nem, de oldott kalcium-hidroxid [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] jelenlétében megkötnek – gyakorlatilag vízben oldhatatlan reakcióterméket képezve – azaz hidraulikusan szilárdulnak. A trasszok puccolános aktivitását szintén az üveges fázisban, ill. üveges állapotban lévő reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyisége határozza meg [48]. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és a trassz aktív anyagai – elsősorban a reakcióképes SiO_2 – közötti reakciót puccolános reakciónak (2) nevezik [53]. Emellett a trasszok kis mennyiségben tartalmazhatnak plagioklász, biotit, amfibolokat, mordenitet, valamint agyagásványokat (montmorillonit, kaolinit, illit), mely utóbbiak a cementkiegészítő anyagként történő felhasználhatóság szempontjából károsak [47], [49].

Az őrölt trassz cementhez történő adagolása, ill. mennyiségének növelése növeli a cement egyenletességi tényezőjét (n). A trassz a cement egyenletességi tényezőjét (n) növelve, ill. szemcseméret-eloszlását „szűkítve” növeli a cement vízigényét (15. ábra), amihez még a trassz vulkánikus eredetű részecskéinek nagy belső felülete is hozzájárul [49].



15. ábra: A cement egyenletességi tényezőjének (n) és vízigényének (v) változása a trassztartalom függvényében [49]

A trassztartalmú cementek általában lassabban szilárdulnak, mint a kiegészítőanyag mentes portlandcementek [70], [71]. A szilárdulási folyamat gyorsítása, ill. a nyomószilárdság növelése érdekében a trassztartalmú cementek őrlési finomságát jelentősen meg kell növelni (16. ábra). Az őrlési finomság növekedésével ugyanis nemcsak a klinker, hanem a trassz hidraulikus aktivitása is növekszik, ami egyrészt a reakcióképes felület növekedésével, másrészt pedig a finomőrlés hatására végbemenő felületi aktiválással hozhatók összefüggésbe [49].



16. ábra: A cement nyomószilárdságának változása a trassz tartalom és a cement őrlési finomságának függvényében (együttőrlés) [49]

A trassztartalmú cementek hazai előállításával és tulajdonságainak vizsgálatával Révay foglalkozott mélyrehatóan.

2.3.1. Mészkeő

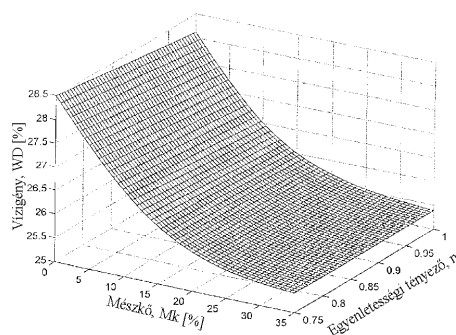
A cementkiegészítő anyagként alkalmazható mészkeövet inert vagy kváziinert adalékanyagnak nevezik. A mészkeő CaCO_3 -tartalma, a metilénkék-adszorpció nagysága (metilénkék-érték) és összes szerves szén tartalma (TOC-érték) három olyan jellemző, melyek meghatározzák a cementiparban történő felhasználhatóságát. A metilénkék-érték indirekt módon a mészkeő elszennyeződésének mértékét (agyagásványok fajtája és mennyisége tekintetében), a TOC-érték (összes szerves szén tartalom) pedig indirekt módon a mészkeő – a lelőhely által befolyásolt – szövetszerkezeti felépítését jellemzi.

Arra vonatkozóan, hogy a mészkeő részt vesz-e a cement hidratációs folyamataiban, vagy pedig csak töltőanyagként (mikrofiller) viselkedik, a szakvélemények eltérőek. Egyes kutatók szerint

ugyanis a finomeloszlású kalciumkarbonát (CaCO_3) kismértékben részt vesz a cement hidratációjában [47], [72].

Opoczky [8] vizsgálatai szerint a cementekben a mészkő és a cementkő közötti reakció a szemcsehatárra korlátozódik és így minden valószínűséggel nem játszik figyelemreméltó szerepet a mészkőszemcsék és a cementmátrix közötti tapadóerő növelésében.

A 17. ábrán látható, hogy a mészkő klinkerrel együttörölve, vagy őrölt állapotban a cementhez adagolva a cement szemcseméret-eloszlását „szélesíti” (egyenletességi tényező csökken) és ezzel egyidejűleg csökkenti annak vízigényét [37], [49], [73].



17. ábra: Összefüggés a cement mészkőtartalma (M_k), egyenletességi tényezője (n) és vízigénye (WD) között (cement fajlagos felülete $\sim 400 \text{ m}^2/\text{kg}$) [37]

Moir [72] szerint is a mészkövet tartalmazó cementek felhasználásának előnye leginkább abban nyilvánul meg, hogy már kis mennyiségű finom mészkő is nagymértékben javítja a beton reológiai tulajdonságait, azaz csökkenti a keverővíz mennyiségét, ill. javítja a bedolgozhatóságot.

Révay [26] különböző finomságú klinker- és mészkőörlemény frakciók keverékéből előállított mészkőtartalmú cementek szilárdságának vizsgálata alapján bizonyította, hogy a mészkőtartalmú cementek nyomószilárdságát elsősorban a klinkerhányad és annak finomsága határozza meg.

Az együttörléssel előállított mészkőtartalmú cementek viszonylag nagy fajlagos felületét azonban elsősorban a finom mészkőrészecskék adják, akkor is, amikor a klinkerhányad még viszonylag durva. A gyakorlatilag inertnek tekinthető mészkő a cement szilárdságát – a hidraulikusan, ill. puccolánosan aktív cementkiegészítő anyagokhoz képest – nagymértékben csökkenti [74]. A szilárdság csökkenésének mértékét a cement örlési finomságának növelésével

mérsékelni lehet, de – nagy mennyiségű mészkő adagolásánál – már nem lehet teljes mértékben kompenzálni [49].

Hazai vonatkozásban is történtek próbálkozások mészkőtartalmú cementek előállítására, melyek azonban nem vezettek sikerre, ezért a hazai cementiparban a mészkövet csak mint harmadik komponenst használják fel a cementek vízigényének csökkentésére, ill. kompozit-portlandcementek előállítására.

A szakirodalom, ill. a tudományos előzmények és eddigi ismereteink alapján megállapítható:

- A cementek őrlésfinomsága (fajlagos felülete és szemcseméret-eloszlása) és nyomószilárdsága közötti összefüggéseket, ill. a szemcseméret-eloszlás paramétereinek (finomsági mérőszám és egyenletességi tényező) az őrlés során történő változását elsősorban a kiegészítőanyag mentes portlandcementek őrlésekor vizsgálták.
- A jelenleg érvényben lévő európai cement termékszabvány kidolgozásának elsődleges célja az volt, hogy az Európai Unió területén gyártott cementtípusokat egységesítse, minek következtében a helyi sajátosságokat figyelmen kívül hagyja. Így a szabványban foglalt cementösszetételek irányadó jellegűek, melyek korlátain belül az egyes gyártandó cementek paramétereinek műszaki megalapozása szükséges.
- A hazai cementiparban cementkiegészítő anyagként a granulált kohósalakot és a savas jellegű szénerőművi filterpernyét használják fel a legnagyobb mennyiségben. Meg kell jegyezni azonban, hogy a hazai cementekben lévő cementkiegészítő anyag hányad még nem éri el a szabvány által megengedett maximális mennyiséget.
- A granulált kohósalakok hidraulikus aktivitását, ill. a cement tulajdonságaira gyakorolt hatását a kohósalak kémiai-ásványi, ill. fázisösszetétele mellett az üveges és kristályos fázis mennyisége, ill. aránya is befolyásolja. A granulált kohósalakok fázisösszetételének meghatározására alkalmazható vizsgálati módszert azonban az érvényben lévő szabványok nem tartalmazzák.
- A szénerőművi filterpernye finomságának a vonatkozó szabványok szerinti jellemzése, ill. minősítése ellentmondásos.

- A hazai üzemi klinkerekből és cementkiegészítő anyagokból előállított többkomponensű cementekkel kapcsolatosan tett megállapítások általában kisebb cementkiegészítő anyag tartalomra (10-35 m/m%) és hagyományos őrlésfinomságra ($\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felület) vonatkozóan születtek.
- A hazai cementiparban a cementek előállításánál az együttőrlési technológia valószínűleg még hosszú ideig meghatározó marad.

Fentiekkel összefüggésben kutatásaim fő célkitűzései:

- A klinker és a cementkiegészítő anyagok – granulált kohósalak, szénerőműi filterpernye, természetes puccolán (trassz), mészkő – *minőségének* (kémiai-ásványi összetétel, kémiai és fázisösszetétel, hidraulikus, ill. puccolános aktivitás, szilárdsági határfok, őrlhetőség stb.) vizsgálata a *csökkentett klinkerhányadú cementek fontosabb tulajdonságaira* gyakorolt hatásuk szempontjából.
- A klinker és a cementkiegészítő anyagok együttőrlésével előállított ***csökkentett klinkerhányadú cementek*** fontosabb *finomsági* (Blaine-felület, szemcseméret-eloszlás) és *minőségi jellemzőinek* (nyomószilárdság 2, 7 és 28 napos korban), valamint *egyes alkalmazástechnikai tulajdonságainak* (vízigény, szulfátállóság, fehérség) vizsgálata a *kiegészítő anyag tartalom és az őrlési finomság függvényében*.
- *a filterpernyék és filterpernye-őrlemények finomságának jellemzésére alkalmas értékelési módszerek fejlesztése;*
- *az őrlési eljárás – együtt-, külön-, kombinált őrlés – szerepe a csökkentett klinkerhányadú – elsősorban a filterpernye-tartalmú – cementek előállításánál, az őrlési eljárások fejlesztése.*

3. Vizsgálati és értékelési módszerek

Kémiai összetétel

A cementklinkerek és a cementkiegészítő anyagok kémiai összetételének vizsgálatát klasszikus analitikai módszerekkel végezzük az MSZ EN 196-2:2005 „Cementvizsgálati módszerek. 2. rész: A cement kémiai elemzése” honosított európai szabvány szerint.

Fázisösszetétel

A granulált kohósalakok fázisösszetételének meghatározását és értékelését JEOL JDX 8S típusú röntgendiffrakciós készülékkel, pordiffrakciós módszerrel végeztettük, ill. végeztük. Ez a vizsgálati módszer viszonylag gyors és megbízható eredményt szolgáltat a granulált kohósalakok és a kohósalakcementek vizsgálatakor [75].

Ezen vizsgálatok során a megfelelően előkészített mintát egy speciálisan kialakított, érdesített felületű forgó mintatartóba helyezik, melynek segítségével a reflexiók intenzitását befolyásoló orientációs hatások minimálisra csökkenthetők. A minták minőségi és mennyiségi fáziselemzését, értékelését egy erre a célra kifejlesztett speciális szoftverrel végeztük.

Őrölhetőség

Az őrölhetőség vizsgálatára számos módszert, ill. eljárást dolgoztak ki, melyek több paraméter vonatkozásában is – a vizsgáló berendezés kialakítása és geometriai méretei, az erőhatás módja, a kiinduló anyag szemcsemérete stb. – különböznek egymástól. A hazai és nemzetközi cementipari gyakorlatban a klinkerek őrölhetőségének vizsgálatára a Zeisel- és a Bond-féle eljárásokat, ill. berendezéseket használják [76], [77], [78], [79], [80].

Zeisel-féle őrölhetőség vizsgálati módszer, ill. berendezés

A Zeisel-féle őrölhetőség vizsgálati módszer a Rittinger-törvényen alapszik, mely kimondja, hogy az őrlésre fordított energia arányos a képződött új felülettel. A Zeisel-féle berendezés egy alsó őrlőedényből és egy változtatható terhelésű felső forgó őrlőgyűrűből álló, 8 db azonos méretű (Ø25 mm) acélgolyót tartalmazó malom. A vizsgálat során egy meghatározott szemcseösszetételű klinkert az őrlési idő növelésével – a megteendő őrlőtányér fordulatok számának beállításával – adott finomságig, ill. fajlagos felületig őrlünk és közben az energiafogyasztást nyomaték-méréssel mérjük. Bizonyos fordulatok után megmérjük az őrlemény

fajlagos felületét Blaine-készülékkel, s a számláló állása alapján kiszámítható a hozzá tartozó fajlagos energiafelhasználás, ill. az őrlhetőség értéke.

Az eredményeket diagramon ábrázolva a „fajlagos energiafelhasználásnak” a finomság függvényében való változásáról kapunk felvilágosítást. Az őrlhetőség változása a fajlagos felület (Blaine-felület) függvényében szintén ábrázolható diagramon.

Bond-féle őrlhetőség vizsgálati módszer, ill. berendezés

A Bond-féle őrlhetőség vizsgálati eljárás a körfolyamatos őrlést szimulálja laboratóriumi golyósmalomban. Az eljárás a Bond-féle ún. „harmadik elmélet”-en alapszik, mely kimondja, hogy bármely szemcsenagysághoz tartozó teljes energia fordítva arányos a szemcsenagyság négyzetgyökével. Ha az aprítás F szemcsenagyságról P szemcsenagyságra történik, akkor az aprítás energiaszükséglete a két szemcsenagysághoz tartozó teljes energia különbsége. A Bond-féle képlet mind a törés előtti deformáció, mind pedig a törési felületen a kohézió megszüntetéséhez szükséges munkát figyelembe veszi.

A vizsgálathoz használt Bond-féle berendezés egy 305x305 mm belső átmérőjű golyósmalom, melynek őrlőtesttöltete 20 kg vegyes méretű acélgolyó. A vizsgálat az egyensúlyi állapot eléréséig tart, vagyis amikor a körfolyamatból eltávozó kész klinkerőrlemény tömegének aránya a visszajáró durva rész tömegéhez 1:2,5 (3,5-szeres körbejárási szám), akkor a malomfordulatonként megőrlődő anyagmennyiség, az ún. golyósmalmi őrlhetőség (G), mely az anyagra jellemző. Az egyensúly beállítását követően a malom-őrleményből kiszitált kész klinkerőrlemény 80 m/m%-os áthulláshoz tartozó szemcseméretét (x_{80}) szitavizsgálattal állapítjuk meg.

A Bond-féle „munkaindex” (W_i) ismeretében, empirikus tényezők beiktatásával lehetőség nyílik az üzemi malmok energiafogyasztásának becslésére, őrlőtest-összetételének, töltési fokának stb. számítására [81].

Szövetszerkezet

A cementklinkerek *szövetszerkezetének* tanulmányozására egy **Olympus BX51** típusú ún. „upright” kutató mikroszkóp (fénymikroszkóp) áll rendelkezésünkre, melyhez 50x, 100x, 200x, 500x nagyítású objektívek tartoznak. A mikroszkópi felvételek készítése **Olympus C-7070** típusú 7,1 Megapixel felbontású digitális fényképezőgéppel történik.

A cementklinkerek fénymikroszkópi vizsgálata megfelelő mintaelőkészítést igényel. A klinkerszemcsék mügyantába ágyazását követően – több fokozatban történő csiszolással, ill. polírozással – felületi csiszolatot készítünk. A csiszolat maratásával tesszük láthatóvá a számunkra értékes információkat. A megfelelő maratási technikát Sas László János a Duna-Dráva Cement Kft. Minőségi és K+F vezetője dolgozta ki. Az egységes maratási technikával előkészített klinkercsiszolatokról fényképeket készítünk, melyek értékelése szövegesen, *szubjektív* megállapítások alapján történik.

Őrlési finomság

A cementnek – mint mechanikai diszpergálással előállított szilárd szemcsés anyagnak – igen fontos jellemzője az őrlési finomság. Az őrlési finomság jellemzésére számos vizsgálati módszert, ill. értékelési eljárást dolgoztak ki [82].

A hazai cementipari gyakorlatban az őrlési finomság jellemzésére a permeabilitás méréssel meghatározott fajlagos felület (Blaine-felület) használata terjedt el széleskörűen, egyre nagyobb jelentőséggel bír azonban az egész szemcsehalmazt jellemző szemcseméret-eloszlás vizsgálata, mely a különböző méretű szemcsék mennyiségének – általában tömegének vagy térfogatának – megoszlását adja meg a teljes szemcsehalmazon belül.

Blaine-felület

A cementek őrlésfinomságának jellemzésére az ún. Blaine-féle fajlagos felület használata terjedt el a hazai cementipari gyakorlatban. A Blaine-féle fajlagos felület vizsgálati módszer leírását az MSZ EN 196-6:2010 „Cementvizsgálati módszerek. Az őrlési finomság meghatározása” honosított európai szabvány tartalmazza.

A vizsgálati módszer az ún. permeabilitás, azaz légáteresztő-képesség mérésén alapszik. A számítás alapja a szűrésre vonatkozó Darcy-féle áramlási egyenlet, melyet Kozeny és Carman töltött halmazokra alkalmazott, ugyanis előírt feltételek között a cement fajlagos felülete arányos annak az időtartamnak a négyzetgyökével, amely meghatározott levegőmennyiségnek a tömörített cementrétegen való átáramlásához szükséges.

A pórusok közötti áramlás számított törvényszerűsége azonban megszűnik olyan szemcseméretnél, ahol a szemcsék felületén adszorbeált hártya vastagsága már érvényesül. Ez kb. 0,1-0,2 μm -nél valósul meg, ezért ennél kisebb szemcseméretű anyagoknál (pl. aktív szén) ez a módszer nem használható [27].

Szemcseösszetétel, ill. szemcseméret-eloszlás

Kutatásaim során a szemcseméret-eloszlás vizsgálatára korábban **CILAS 715**, majd **CILAS 850 HR** típusú, nedveseljárású lézergranulométereket használtam. **2009.** év folyamán a CEMKUT Kft-ben beszereztünk és üzembe helyeztünk egy **Horiba Jobin Yvon** gyártmányú **LA-950** típusú, száraz és nedves eljárású lézergranulométer, melynek mérési tartománya **0,01-3000 μm** .

A lézergranulométerek a fénydiffrakció, ill. -szóródás mérésén alapuló vizsgáló berendezések. A vizsgálati módszer azon a jelenségen alapszik, hogy *a szemcsét megvilágító lézerfénynyaláb elhajlási szöge fordítottan arányos a szemcse méretével.*

A kutatásaim tárgyát képező szilárd szemcsés anyagok, ill. őrlemények szemcseméret-eloszlásának vizsgálatakor vizsgálóközegként etanolt (abszolút alkohol) használtam és ultrahangos diszpergálást alkalmaztam.

A vizsgálati eredmények feldolgozását, ill. értékelését a Rosin-Rammler-Sperling-Bennett-, röviden RRSB-egyenlet, ill. annak két paramétere: az n egyenletességi tényező és az x' finomsági mérőszám alapján is elvégeztem.

Vízigény

A cementeknek a szabványos folyósság eléréséhez szükséges vízmennyiségét, röviden vízigényét (v) az MSZ EN 196-3:2005 „Cementvizsgálati módszerek. 3. rész: A kötési idő és a térfogatállandóság meghatározása” honosított európai szabvány szerint határozzuk meg.

Eszerint egy megadott geometriai méretekkel rendelkező, előírt tömegű, ill. terhelésű rúd bemerülési mélységéből következtetünk a cementpép folyósságára. A méréseket különböző vízmennyiségeket tartalmazó cementpépekkel addig kell ismételni, amíg a merülőrúd és az üveglap közötti távolság 6 ± 1 mm lesz. Ennek a cementpépnek a víztartalma a vizsgált cement vízigénye (v).

Szilárdság

A cementek szilárdságának vizsgálatát az MSZ EN 196-1:2005 „Cementvizsgálati módszerek. 1. rész: A szilárdság meghatározása” honosított európai szabvány szerint végezzük.

Egy tömegrész cementet és három tömegrész szabványos homokot tartalmazó, 0,50 víz/cement-tényezőjű képlékeny habarcsból készített – az előírt módon tárolt – 40x40x160 mm méretű hasáb

alakú próbatestek hajlító- és nyomószilárdságát határozzuk meg. A szilárdságvizsgálatot a próbatestek 2, 7, ill. 28 napos korában végezzük, a szabvány által előírt paraméterekkel rendelkező törőgéppel (Tonitechnik gyártmányú). A hajlítószilárdság meghatározásához a középpontos terheléses eljárást alkalmazzuk. A nyomószilárdságot a hajlítószilárdság vizsgálatakor eltört fél hasábok oldallapjain vizsgáljuk.

Szilárdsági hatások

A szilárdsági hatások (H) vizsgálatok egy cementkiegészítő anyagot nem tartalmazó, CEM I jelű portlandcement, ún. „alapcement” 28 napos korban mért nyomószilárdságához viszonyítjuk az ugyanazon cementből 20 m/m%, az „alapcementtel” azonos fajlagos felületre megőrölt granulált kohósalak, filterpernye vagy természetes puccolán (trassz) hozzákeverésével készített, ún. „keverékcement” 28 napos nyomószilárdságát. Az „alapcement” és a „keverékcement” szilárdságának aránya a szilárdsági hatások (H).

Szulfátállóság

A cementek szulfátállóságára vonatkozó követelményeket és a vizsgálati módszer leírását az MSZ 4737-1:2002 „Különleges cementek. 1. rész: Szulfátálló cementfajták” magyar szabvány tartalmazza. A szabvány értelmében a cementek lehetnek szulfátálló, mérsékelten szulfátálló és nem szulfátálló.

A cementek szulfátduzzadását lépcsős szemcseszerkezetű habarcsból készített, vékony hasáb alakú, előzetesen gőzkezelt, majd 4,4 m/m%-os nátrium-szulfát oldatban tárolt próbatestek – Graaf-Kaufmann készülékkel mért – hosszváltozása alapján határozzuk meg.

A cementek szulfátállóságát a próbatestek 28 napos korban mért és a szabvány szerint számított hosszváltozása alapján kell minősíteni.

Puccolános aktivitás mészfelvétellel

A puccolános aktivitás mészfelvétel alapján történő meghatározását az MSZ 4706-2 sz. „Cementkiegészítő anyagok. Természetes puccolános anyagok (trasszok)” c. szabvány szerint végeztük.

A vizsgálat lényege, hogy kétnaponkénti titrálással – összesen 15 alkalommal – meghatározzuk azt a kalcium-oxid mennyiséget, melyet 1 g anyag felvesz 100 ml telített mészsoldatból. Az 1 g

puccolános anyag által lekötött kalcium-oxid mennyiségének halmozott értéke – a minta összes mészfelvétele mg/g-ban kifejezve – jellemzi a puccolános aktivitást. A vizsgálati eredményeket általában grafikusán, a titrálás száma – mészfelvétel diagramon adjuk meg.

Fehérség

Az őrlemények színének vizsgálatát MOMCOLOR 100 típusú színmérő készülékkel végezzük, mely alkalmas felületi színek mérésére. A vizsgálatához az őrleményeket Petri-csészébe töltjük és tömörítjük, hogy lehetőleg minél simább felületet alakítsunk ki. A készülék a felületet merőleges fénynyalábbal világítja meg, majd a visszaverődő fénysugarakat a felület közelében elhelyezett gyűrű alakú szelén fényelem érzékeli. A mérés során az őrlemény felületéről visszaverődő fény színínges összetevőit (X, Y, Z) határozzuk meg ismert színű, ill. fehérségű (OMH 88-11-00 sorszámú) fehér etalonmintához viszonyítva. Az X, Y, Z színínges összetevőkből számításal határozzuk meg a **CIELAB** rendszer szerinti világossági tényező (L^*) értékét.

4. A csökkentett klinkerhányadú cementek előállítását megalapozó vizsgálatok, kutatások

Korábban már jeleztük, hogy Magyarországon a *cementkiegészítő anyago(ka)t tartalmazó cementek* jelenleg jelentős részt képeznek a cementtermelésben, azonban azokban a *cementkiegészítő anyag(ok)* hányada még nem éri el a vonatkozó szabványok által megengedett maximális mennyiséget.

A hazai cementiparban számításban vehető cementkiegészítő anyagok felhasználható mennyiségének, ill. hányadának növelése érdekében szükséges a *csökkentett klinkerhányadú cementek* előállításával összefüggő *őrlésméleti és őrléstechnológiai kérdések tisztázása*, valamint ezen cementek *minőségének, ill. fontosabb tulajdonságainak vizsgálata*.

A vizsgálatokhoz, ill. a kísérleti cementek előállításához hazai *üzemi klinkereket*, cementkiegészítő anyagként *granulált kohósalakot, filterpernyét, természetes puccolánt (trassz) és mészkövet* használtam fel.

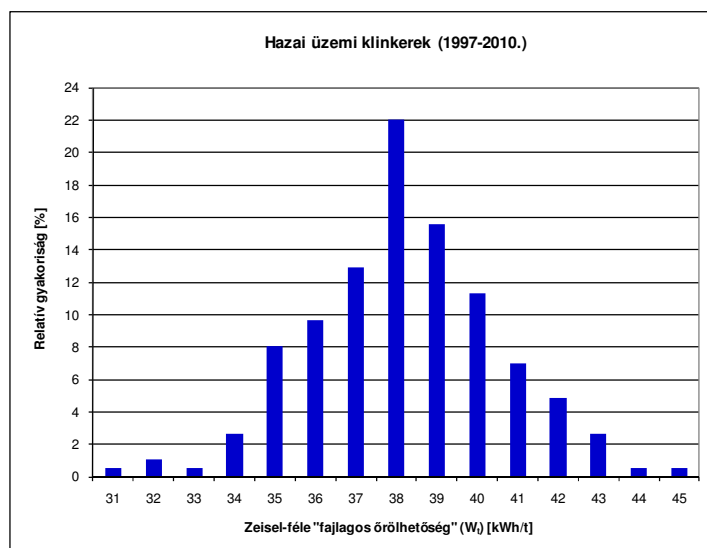
4.1. Az üzemi klinkerek őrlőhetőség alapján történő osztályozása

Az őrlésre kerülő klinkerek jellemzése, valamint az előállított cementek minősége szempontjából igen fontos azok mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállása, ill. őrlőhetősége. Ez a paraméter ugyanis nemcsak nagymértékben befolyásolja az őrlőberendezés működését, az őrlési folyamat hatékonyságát, az őrlés energiaigényét, hanem hatással van az előállított cement finomságára, ill. szemcseméret-eloszlására és ezáltal minőségére is. A *csökkentett klinkerhányadú cementek* előállításánál igen fontos szerepet játszik a *klinker őrlőhetősége*, ugyanis alapvetően ez határozza meg, hogy őrléskor a klinker a többkomponensű cement mely frakcióiban dúsul fel, és ezáltal hogyan befolyásolja a cement szilárdulási ütemét, ill. szilárdságát.

A klinkerek őrlőhetőségének minősítése céljából nagy számú hazai üzemi klinker őrlőhetőségének – az európai gyakorlatban legelterjedtebb – Zeisel- és Bond-féle módszerekkel végzett vizsgálata, valamint a vizsgálati eredmények matematikai-statisztikai feldolgozása

alapján kidolgoztam a klinkerek örölhetőség alapján történő *minősítési, ill. osztályozási rendszerét*.

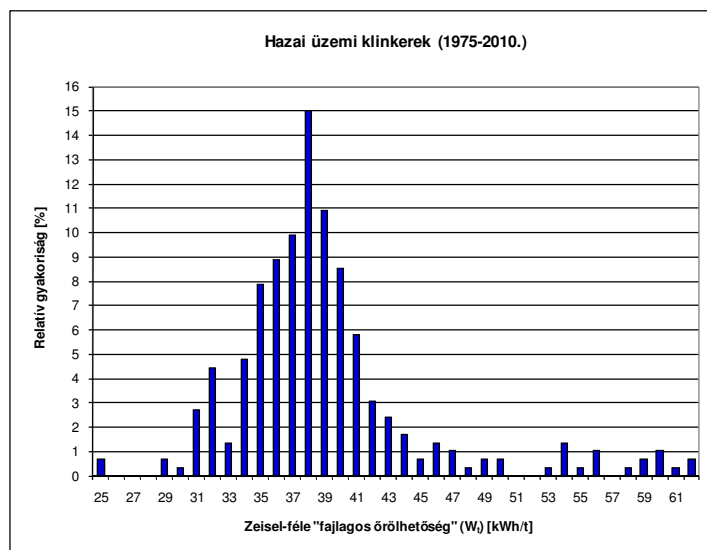
A hazai cementgyárak által 1997-2010. években gyártott 186 db üzemi klinkerminta Zeisel-féle „fajlagos örölhetőség” (W_t) értékének matematikai-statisztikai feldolgozása alapján (lásd Függelék) megállapítható, hogy azok normális eloszlást követnek (18. ábra). A normális eloszlás statisztikai jellemzői – átlag: $\bar{x} = 37,68$ kWh/t; tapasztalati szórás: $S = 2,36$ – alapján kijelöltem a klinkerek Zeisel-féle „fajlagos örölhetőség” (W_t) értékének minősítési osztályait („könnyen”, „közepesen” és „nehezen” örölhető klinkerek).



18. ábra: Az 1997-2010. években gyártott, ill. vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos örölhetőségének” (W_t) relatív gyakorisági hisztogramja

A teljesség kedvéért elvégeztem az ugyanazon örlőberendezésben a SZIKKTI Cementkutató Osztályán, majd a Cemkut Kft-ben 1975-1996. években megvizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos örölhetőségének” (W_t) értékelését is. Ezen „fajlagos örölhetőség” (W_t) értékek nem illeszkednek a jelenleg gyártott klinkerek örölhetősége alapján megállapított normális eloszláshoz, azonban megállapítható, hogy < 30 kWh/t „fajlagos örölhetőséggel” (W_t) rendelkező klinkerek csak nagyon ritkán fordulnak elő és > 45 kWh/t „fajlagos örölhetőség” (W_t) érték is csak az évtizedekkel korábban gyártott klinkerekre volt jellemző, ezért ezekre a tartományokra még két külön örölhetőségi osztályt jelöltem ki („rendkívül könnyen” és „rendkívül nehezen” örölhető klinkerek).

Az 1975-2010. között gyártott üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_i) relatív gyakorisági hisztogramja a 19. ábrán, a „fajlagos őrlhetőség” (W_i) alapján meghatározott őrlhetőségi minősítési osztályok pedig a 8. táblázatban láthatók.



19. ábra: Az 1975-2010. években gyártott, ill. vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_i) relatív gyakorisági hisztogramja

8. táblázat: A klinkerek osztályozása a Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_i) értéke alapján

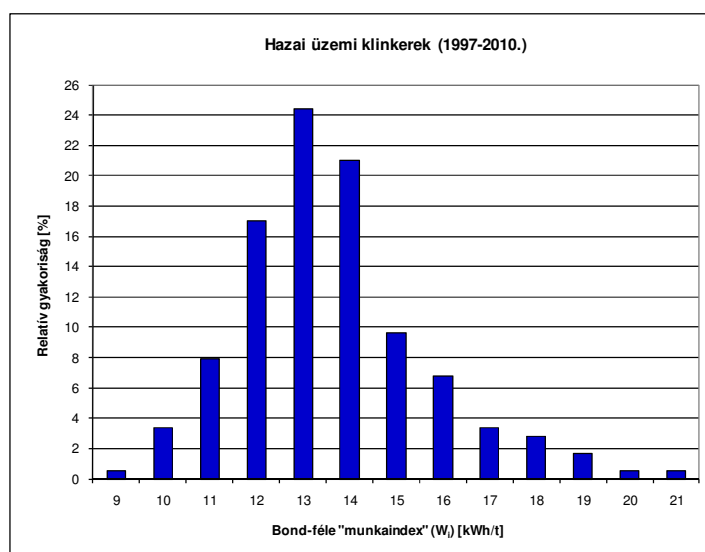
Számított határértékek		Korrigált, alkalmazásra javasolt határértékek		Minősítési osztály	Jele
Felső határ „ W_{if} ” [kWh/t]	Alsó határ „ W_{ia} ” [kWh/t]	Felső határ „ W_{if} ” [kWh/t]	Alsó határ „ W_{ia} ” [kWh/t]		
	> 44,8		> 45	rendkívül nehezen őrlhető	RN
≤ 44,8	> 40,0	≤ 45	> 40	nehezen őrlhető	N
≤ 40,0	> 35,3	≤ 40	> 35	közepesen őrlhető	KÖZ
≤ 35,3	> 30,6	≤ 35	> 30	könnyen őrlhető	K
≤ 30,6		≤ 30		rendkívül könnyen őrlhető	RK

A hazai cementgyárak által 1997-2010. években gyártott 178 db üzemi klinkerminta Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékének matematikai-statisztikai feldolgozása alapján (lásd Függelék) megállapítható, hogy azok lognormális eloszlást követnek (20. ábra).

A lognormális eloszlás statisztikai jellemzői – átlag logaritmus: $\ln \bar{x} = 2,56$ kWh/t; tapasztalati szórás logaritmus: $\ln S = 0,15$ – alapján kijelöltem a klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékének minősítési osztályait („könnyen”, „közepesen” és „nehezen” őrlhető klinkerek).

Megjegyzendő, hogy a klinkerek Bond-féle „munkaindexének” (W_i) vonatkozásában korábbi vizsgálati eredmények nem állnak rendelkezésemre.

Az üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindexének” (W_i) relatív gyakorisági hisztogramja a 20. ábrán, a „munkaindex” (W_i) alapján meghatározott őrlhetőségi minősítési osztályok pedig a 9. táblázatban láthatók.



20. Az 1997-2010. években gyártott, ill. vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindexének” (W_i) relatív gyakorisági hisztogramja

9. táblázat: A klinkerek osztályozása a Bond-féle „munkaindex” (W_i) értéke alapján

Számított határértékek		Korrigált, alkalmazásra javasolt határértékek		Minősítési osztály	Jele
Felső határ „ W_{iF} ” [kWh/t]	Alsó határ „ W_{iA} ” [kWh/t]	Felső határ „ W_{iF} ” [kWh/t]	Alsó határ „ W_{iA} ” [kWh/t]		
	> 15,0		> 15	nehezen őrlhető	N_B
≤ 15,0	> 11,1	≤ 15	> 11	közepesen őrlhető	$KÖZ_B$
≤ 11,1		≤ 11		könnyen őrlhető	K_B

Az őrlhetőség vizsgálata mellett elvégeztem ezen üzemi klinkerek kémiai összetételének és szövetszerkezetének vizsgálatát is. A klinkerek komplex vizsgálata alapján megállapítást nyert, hogy a különböző őrlhetőségi osztályba tartozó üzemi klinkerek jellegzetes szövetszerkezettel rendelkeznek.

4.2. Az üzemi klinkerek komplex (kémiai összetétel, szövetszerkezet, őrlhetőség) vizsgálata

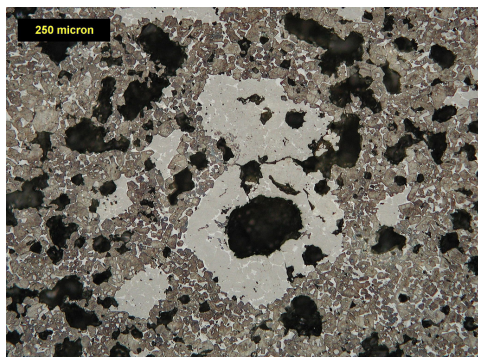
További vizsgálataim célja annak megállapítása volt, hogy mely gyártástechnológiai paraméterek befolyásolják elsősorban a hazai klinkerek őrlhetőségét. A kutatás során a cementklinker őrlhetősége, szövetszerkezete és a gyártástechnológiai paraméterek közötti összefüggéseket tanulmányoztam, különös tekintettel az utóbbi időben a hazai cementgyárakban megvalósított technológiai változtatásokra, ill. fejlesztésekre.

A különböző őrlhetőségi osztályba sorolt klinkerek komplex vizsgálata alapján olyan következtetés vonható le, hogy a klinker őrlhetőségét kémiai-ásványi összetétele mellett a klinker szövetszerkezete befolyásolja alapvetően. A klinker szövetszerkezetének alakulásában – vizsgálataink szerint – a klinkergyártás technológiai paraméterei (nyerskeverék, ill. nyersliszt őrlésfinomsága és homogenitása; klinkerégetés hőmérséklete; tüzelőanyag fajtája; klinkerhűtés intenzitása; mellék- és nyomelemek jelenléte, mennyisége stb.) játszanak fontos szerepet. A következőkben erre vonatkozóan néhány jellegzetes példát mutatok be.

A klinkerek mikroszkópi felvételeit Sas László János a Duna-Dráva Cement Kft. Minőségügyi és K+F vezetője készítette.

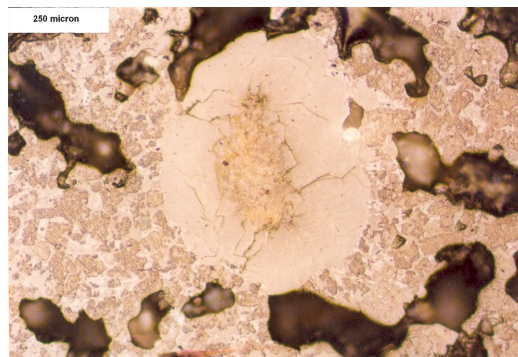
Nyersliszt őrlésfinomságának és homogenitásának hatása a klinker őrlhetőségére

A 21. ábrán látható mikroszkópi felvételek a nem megfelelő őrlésfinomságú, ill. homogenitású nyerslisztből előállított, „nehezen” őrlhető klinkerekre jellemző szövetszerkezetet mutatják.



$W_t = 40,51 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 11,52 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 66,58 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 9,32 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 8,65 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 10,06 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{szabad} = 0,84 \text{ m/m\%}$
 $KST = 97,53 \%$

K1 jelű klinker



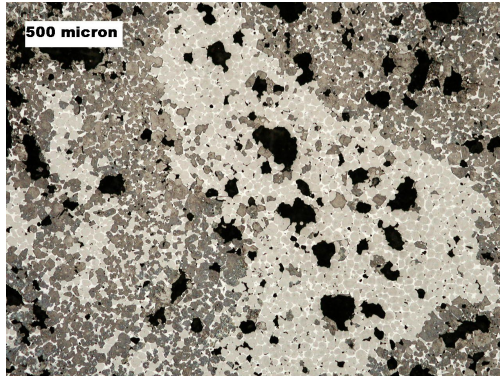
$W_t = 40,57 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 15,40 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 59,21 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 14,76 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 9,53 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 10,43 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{szabad} = 0,92 \text{ m/m\%}$
 $KST = 95,03 \%$

K2 jelű klinker

21. ábra: Nem megfelelő őrlésfinomságú nyerslisztből előállított, „nehezen” őrlhető üzemi klinkerek szövetszerkezete, „fajlagos őrlhetősége” (W_t) és „munkaindex” (W_i), valamint fontosabb minőségi jellemzői

A K1 jelű klinker felvételén egy nagy méretű „fészek” formájú belit-csoport látható, melyen belül a felszívódott kvarc-szemcsé helyén egy pórus alakult ki. A K2 jelű klinker felvételén látható – a klinker őrlhetőségét kedvezőtlenül befolyásoló – képződmény akkor keletkezik, amikor a nyerslisztben maradt durva, ill. kritikus méret feletti – azaz $> 45 \mu\text{m}$ [83], [84] – kvarc-szemcsék az égetés során nem távoznak fel teljes mértékben, és „elreagálatlan” állapotban a klinkerben maradnak. Így a kritikusnál nagyobb méretű kvarc-szemcsék csökkentik a klinkerben a C_3S (alit)-tartalmat, mivel lokálisan mészből szegény területeket hoznak létre, ahol csak a βC_2S (belit) képződéséhez van elegendő mennyiségű CaO .

A 22. ábrán is egy „nehezen” őrlhető klinker szövetszerkezete látható.



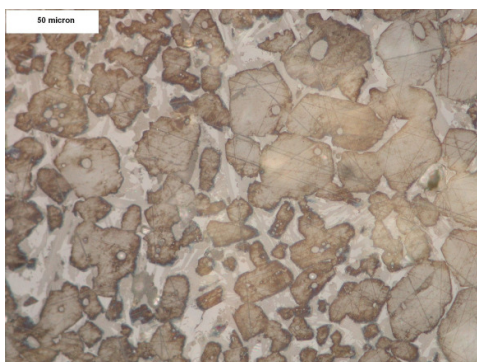
$W_t = 40,21 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 11,04 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 63,48 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 10,56 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 9,02 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 10,31 \text{ m/m\%}$
 $C_{12}A_7 = 1,11 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{szabad} = 1,59 \text{ m/m\%}$
 $KST = 96,95 \%$

22. ábra: Nem megfelelő őrlésfinomságú nyerslisztből előállított, „nehezen” őrlhető üzemi klinkerek szövetszerkezete, „fajlagos őrlhetősége” (W_t) és „munkaindex” (W_i), valamint fontosabb minőségi jellemzői

Ez a klinker nagy méretű belit-csoportokat tartalmaz, melyekben a belit-kristályok között „köztes-fázis” helyezkedik el. Az ilyen típusú belit-csoportok kialakulását általában az igen nagy méretű (~ 20 mm) szemcséket is tartalmazó kohászati salakok (granulátatlan kohósalak, ill. acél-salakkő) alternatív nyersanyagkomponensként eredeti állapotban, tehát őröletlenül történő felhasználása okozza. Üzemi kísérleteink tapasztalatai szerint ez a kedvezőtlen hatás azonban a kohászati salakok finomabb frakcióinak (< 12-15 mm) felhasználásakor nem jelentkezik.

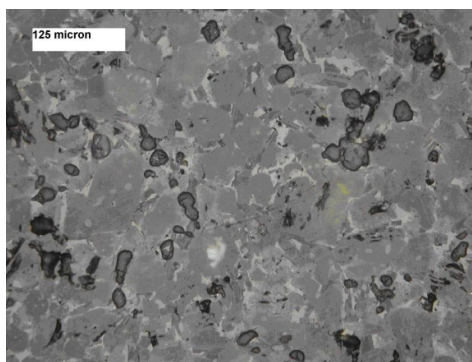
Klinkerhűtés intenzitásának, sebességének hatása a klinker őrlhetőségére

A 23. ábrán látható mikroszkópi felvételek a nem megfelelően hűtött, „nehezen” őrlhető klinkerekre jellemző szövetszerkezetet mutatják.



$W_t = 40,21 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 11,04 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 63,48 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 10,56 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 9,02 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 10,31 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{szabad} = 1,59 \text{ m/m\%}$
 $KST = 96,95 \%$

K3 jelű klinker



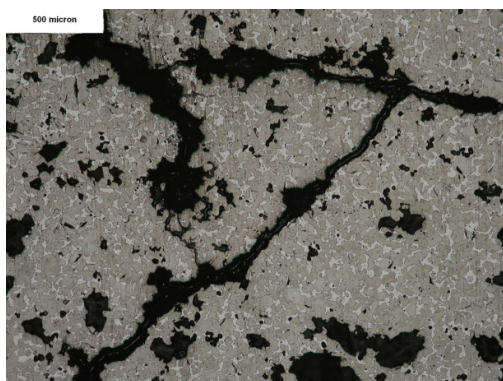
$W_t = 40,26 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 13,96 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 62,46 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 12,71 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 6,96 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 11,83 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{szabad} = 1,39 \text{ m/m\%}$
 $KST = 95,71 \%$

K4 jelű klinker

23. ábra: Nem megfelelő intenzitással hűtött, „nehezen” őrlhető üzemi klinkerek szövetszerkezete, „fajlagos őrlhetősége” (W_t) és „munkaindex” (W_i), valamint fontosabb minőségi jellemzői

A K3 jelű klinker felvételén prizmatikus C_3A -kristályok láthatók, melyek a klinker lassú hűtése következtében kristályosodtak ki a „köztes-fázisból”. A K4 jelű klinker felvételén a C_3S (alit)-kristályok szélén a C_3S (alit) bomlása (reszorpciója), azaz a βC_2S (belit) és a szabad CaO kiválása látható, mely szintén a klinker lassú hűtésének következménye.

A 24. ábrán egy gyorsan hűtött, „könnyen” őrlhető, sok nagy méretű, egyenletes eloszlású pórust és a szemcséket átszelő széles, radiális repedéseket (makrorepedések) tartalmazó klinker szövetszerkezete látható. A makroszkópikus repedezés általában annál nagyobb, minél nagyobb a hűtés intenzitása.

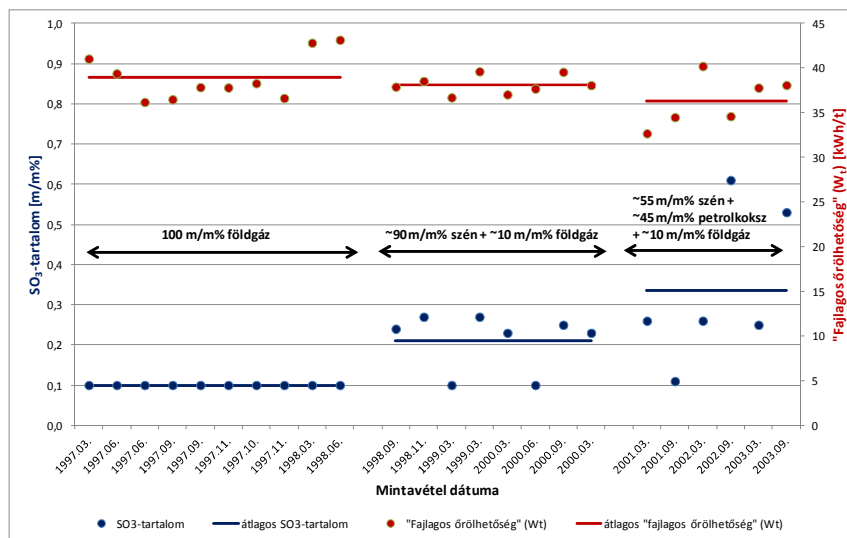


$W_t = 31,19 \text{ kWh/t}$
 $W_i = 10,46 \text{ kWh/t}$
 $C_3S = 61,92 \text{ m/m\%}$
 $C_2S = 12,52 \text{ m/m\%}$
 $C_3A = 7,28 \text{ m/m\%}$
 $C_4AF = 12,62 \text{ m/m\%}$
 $CaO_{\text{szabad}} = 1,15 \text{ m/m\%}$
 $KST = 95,88 \%$

24. ábra: Gyorsan hűtött, „könnyen” őrlhető üzemi klinker szövetszerkezete, „fajlagos őrlhetősége” (W_t) és „munkaindex” (W_i), valamint fontosabb minőségi jellemzői

Tüzelőanyag fajtájának hatása a klinker őrlhetőségére

A 25. ábrán ugyanabban a hazai cementgyárban tüzelőanyagként földgáz, szén, valamint petrolkoksz felhasználásával gyártott üzemi klinkerek SO_3 -tartalmának és Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_t) változása látható a mintavétel idejének függvényében.



25. ábra: Tüzelőanyag fajtájának hatása az üzemi klinkerek SO_3 -tartalmára és Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségére” (W_t)

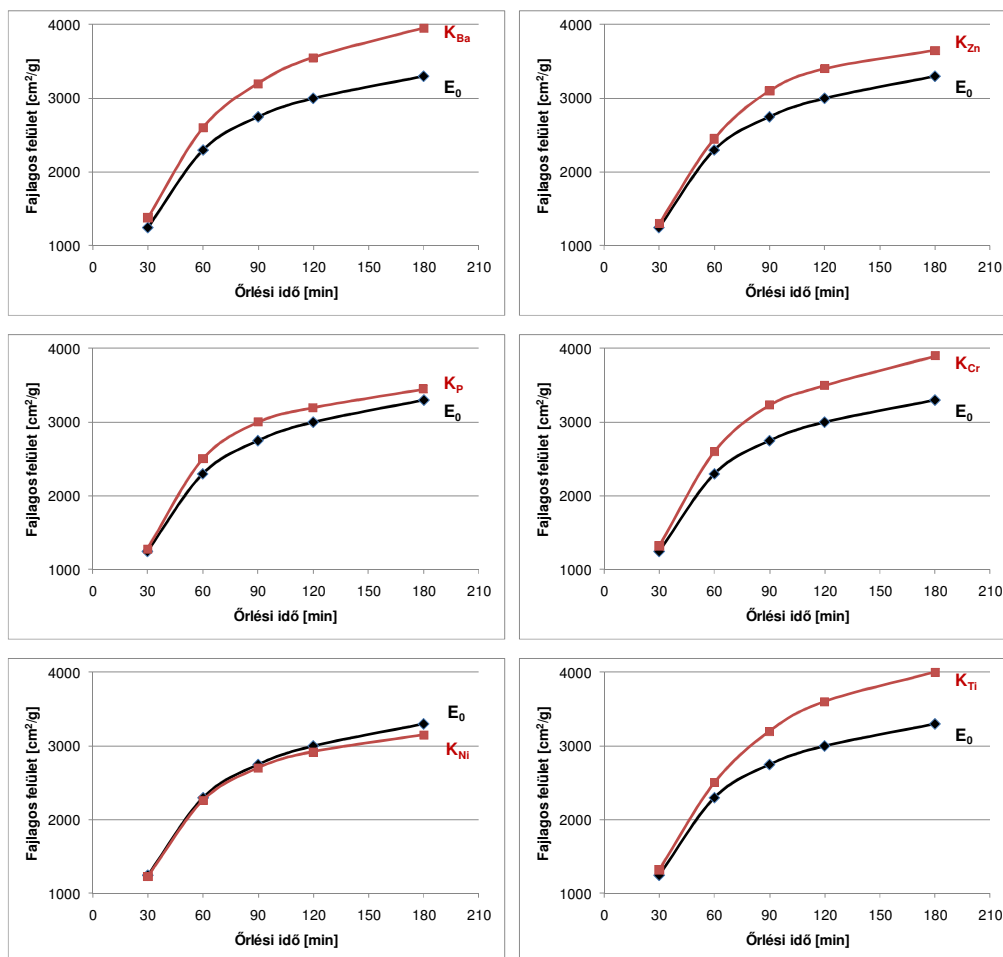
Megállapítható, hogy a széntüzelés, valamint a petrolkoksz felhasználása a klinker őrlhetőségét kedvező irányba befolyásolta, ami azzal hozható összefüggésbe, hogy a klinker SO_3 -tartalma

megnőtt, így az $[\text{SO}_4]^{2-}$ -ionok az alit(C_3S)- és belit(C_2S)-kristályokba beépülve $[(\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow (\text{SiO}_4)^{4-}]$ csökkentették azok mikrokeménységét [17], [30], [85].

Mellék- és nyomelemek hatása a klinker őrlhetőségére

Az utóbbi években az alternatív tüzelő-, ill. nyersanyagok cementiparban történő felhasználása következtében megnőtt a klinkerbe beépülő mellék- és nyomelemek száma és mennyisége. Opoczky a T 029195 számú „Nyomelemek hatása a cementklinker képződési folyamataira, kristályszerkezetére és hidraulikus tulajdonságaira” című OTKA (Országos Tudományos Kutatási Alapprogram) kutatás keretében tanulmányozta a cementiparban felhasználásra kerülő alternatív anyagokban leggyakrabban előforduló nyomelemek klinkerfázisok szerinti eloszlását, beépülésének jellegét, „kioldódásának” mértékét stb. Azon felismerésére alapozva, hogy a klinkerásványokba beépült „idegen” elemek megváltoztatják azok kristályszerkezetét, mikro- és makrotulajdonságait, végső soron a klinker fizikai-mechanikai tulajdonságait, megvizsgáltam a króm(Cr), cink(Zn), bárium(Ba), nikkel(Ni), titán(Ti) és foszfor(P) klinker őrlhetőségére gyakorolt hatását.

Az Opoczky Ludmilla által előállított, 0,1 m/m% Cr_2O_3 , ZnO, BaO, NiO, TiO_2 és P_2O_5 adagolásával égetett modellklinkereket laboratóriumi golyósmalomban különböző finomságig, ill. fajlagos felületig őrltem és mértem az egyes finomságok eléréséhez szükséges őrlési időt, mely arányos az őrlésre fordított munkával (26. ábra).



26. ábra: Az etalon (E_0), valamint bárium (K_{Ba}), cink (K_{Zn}), foszfor (K_P), króm (K_{Cr}), nikkel (K_{Ni}) és titán (K_{Ti}) tartalmú modellklinkerek fajlagos felületének változása az őrlési idő függvényében

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy valamennyi vizsgált elem – a nikkel (Ni) kivételével – kedvezően befolyásolta a klinkerek őrlhetőségét, mely javulás abban nyilvánult meg, hogy azonos őrlési idő mellett nagyobb finomságú, ill. fajlagos felületű őrleményeket sikerült előállítani a nyomelemeket nem tartalmazó klinkerből készült őrleményhez képest. A különbség a finomabb őrlési tartományban általában nagyobb mértékű volt.

Az etalon és a nyomelemet tartalmazó modellklinkerek mérési eredményei közötti négyzetes középeltérések (lásd Függelék) alapján az egyes nyomelemek a klinker őrlhetőségére gyakorolt hatásuk szerint rangsorolhatók (10. táblázat).

10. táblázat: Nyomelemek rangsorolása a klinker őrlhetőségére gyakorolt hatásuk alapján

Őrlhetőségre gyakorolt hatás	Rangsor	Nyomelem
Kedvező 	1	Titán (Ti)
	2	Bárium (Ba)
	3	Króm (Cr)
	4	Cink (Zn)
	5	Foszfor (P)
Elhanyagolható	-	Nikkel (Ni)

Az üzemi és modellklinkerek őrlhetőségének komplex vizsgálata alapján az alábbi megállapítások tehetők:

- Az üzemi klinkerek őrlhetőségének – Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_t) és Bond-féle „munkaindexének” (W_i) – matematikai-statisztikai és mérnöki módszerekkel végzett értékelése alapján a klinkerek különböző – „könnyen”, „közepesen” és „nehezen” – őrlhetőségi osztályokba sorolhatók, ill. őrlhetőségük alapján minősíthetők.
- Az üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_t) eloszlása normális eloszlást, Bond-féle „munkaindexének” (W_i) eloszlása pedig lognormális eloszlást követ, ami elméleti megfontolások alapján a két vizsgálati módszer eltérő őrlési finomságával magyarázható. Ugyanis a Bond-féle módszer az őrlés durva tartományára jellemző, ezért lényegesen kisebb – a 0-hoz közelebbi – őrlhetőségi számot eredményez, ami az eredmények eloszlását alulról korlátozza és lognormálissá „torzítja”. Ez magyarázatul szolgálhat Unland [18] megállapítására is, miszerint a kisebb őrlési finomságra – $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületre – vonatkoztatott Zeisel-féle őrlhetőség értékek eloszlása lognormális.
- A Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) értékét elsősorban a klinker mikroszerkezete – a klinkerásványok mennyisége, állapota stb. – befolyásolja és így egyben anyagjellemzőnek is tekinthető, míg a Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékének alakulásában sokkal inkább a klinker makroszerkezete – porozitása, repedezettsége stb. – játszik meghatározó szerepet.
- A klinkerek őrlhetőségét a kémiai-ásványi összetétel mellett a szövetszerkezet befolyásolja, melynek alakulását a gyártástechnológiai paraméterek – nyersliszt összetétele és őrlési finomsága, klinkerégetés és -hűtés intenzitása, tüzelőanyag fajtája,

nyomelemek jelenléte és mennyisége stb. – *határozzák meg*. A klinker őrlhetősége – Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_i) és Bond-féle „munkaindex” (W_i) értéke – és kémiai-ásványi összetétele, valamint a gyártástechnológiai paraméterek között általános érvényű matematikai összefüggések nem állapíthatók meg, azonban bizonyos tendenciák megfigyelhetők:

- A nehezen őrlhető, tömör, repedésmentes klinkerek általában nagy mésztelítésű nyerskeverékek intenzív égetése és nem megfelelő klinkerhűtése során keletkeznek.
- A nehezen őrlhető klinkerek gyakran el nem reagált kvarc szemcséket, valamint különböző formájú belit-csoportokat tartalmaznak, melyek képződése a nyersliszt nem megfelelő finomságának, illetve homogenitásának következménye.
- A nehezen őrlhető klinkerekre gyakran nagy mennyiségű, kristályos állapotú „köztes-fázis” jelenléte a jellemző, ami a lassú klinkerhűtés következménye. A lassú hűtés negatív hatása a klinker szövetszerkezetére és őrlhetőségére az alit-kristályok bomlásában és a nehezebben őrlhető belit-módosulatok képződésében is megnyilvánul.
- Az intenzív klinkerhűtés kedvező hatást gyakorol a klinker szövetszerkezetére és őrlhetőségére. Az ilyen klinkerek porózusabbak, makro- és mikrorepedéseket, valamint üvegszerű „köztes-fázist” tartalmaznak.
- Kedvező hatást gyakorolnak a klinkerfázisok szerkezetére, ill. keménységére – így a klinker őrlhetőségére – a tüzelőanyaggal és/vagy alternatív nyersanyagokkal bevitt egyes mellék- és nyomelemek is.

A klinker őrlhetőségének megváltozása ezen folyamatok, ill. hatások makroszkópikus megnyilvánulása.

A klinkerek őrlhetősége és az azt befolyásoló tényezők közötti összefüggések ismeretében kimutatható, hogy egy üzemi cement őrlési energiaigényének megváltozása az őrlő-osztályozó rendszer működésének vagy a klinker őrlhetőségének megváltozására vezethető-e vissza, ill. a gyártástechnológiában történt változtatások befolyásolják-e a klinker őrlhetőségét, szükséges-e a malmok működését felülvizsgálni. Emellett bizonyos technológiai változtatásokkal lépések tehetők a könnyebben őrlhető klinkerek előállításának irányába.

A csökkentett klinkerhányadú, cementkiegészítő anyago(ka)t tartalmazó kísérleti cementek előállításához a klinkerek kiválasztásánál az általam kidolgozott osztályozási rendszert figyelembe vettem.

A csökkentett klinkerhányadú cementek előállításánál – mivel azok lényegesen nagyobb mennyiségű cementkiegészítő anyagot is tartalmazhatnak – különösen fontos szerepet játszik a klinker és a cementkiegészítő anyagok örlhetősége. Ezért kísérleteim során elvégeztem a felhasznált granulált kohósalakok, trassz és mészkő örlhetőségi tulajdonságainak vizsgálatát is Zeisel-, ill. Bond-féle módszerrel. A vizsgálati eredményeket az adott cementkiegészítő anyagra vonatkozó fejezetben ismertetem.

4.3. A csökkentett klinkerhányadú, kohósalaktartalmú cementek előállítása és vizsgálata

A hazai cementiparban *cementkiegészítő anyagként* felhasznált *granulált kohósalak* latens hidraulikus tulajdonságokkal rendelkező anyag, mely – a vonatkozó MSZ EN 197-1:2011 szabvány szerint (lásd Függelék) – legnagyobb mennyiségben (95 m/m%) adagolható a cementhez.

Ezen kísérletek alapvető *célkitűzése a granulált kohósalak minőségének, mennyiségének és örlési finomságának a cement szilárdságára és egyes alkalmazástechnikai tulajdonságaira (szulfátállóság, világosság) gyakorolt hatásának vizsgálata, különös tekintettel a csökkentett klinkerhányadú cementek előállítására.*

4.3.1. A vizsgálatokhoz felhasznált klinker fontosabb minőségi jellemzői

A kísérleti cementek előállításához felhasznált üzemi klinker fontosabb minőségi jellemzőit és az örlhetőségére vonatkozó adatokat a 11. táblázat tartalmazza.

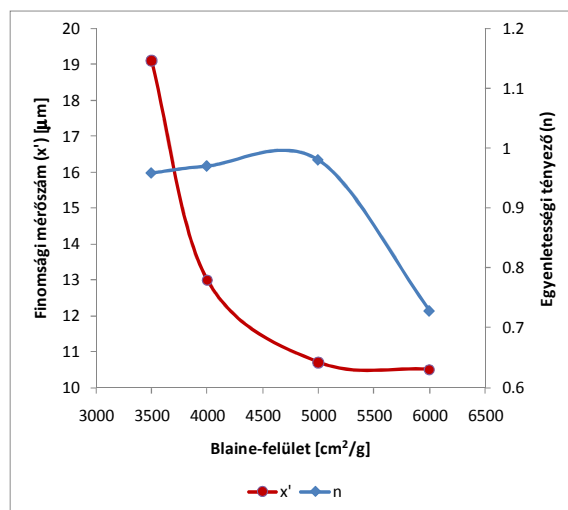
11. táblázat: A klinker kémiai és ásványi (Bogue-szerint számított) összetétele, valamint őrlhetőségi jellemzői

Kémiai összetétel [m/m%]		Ásványi összetétel [m/m%]	
izzítási veszteség	0,51	C ₃ S	61,27
CaO	66,20	C ₂ S	14,71
SiO ₂	21,32	C ₃ A	7,84
Al ₂ O ₃	4,96	C ₄ AF	10,00
Fe ₂ O ₃	3,29	C ₁₂ A ₇	1,50
MgO	0,51	CaSO ₄	0,49
K ₂ O	1,34	Modulusok	
Na ₂ O	0,63		
SO ₃	0,29		
TiO ₂	0,88	SM	2,58
oldhatatlan maradék	0,26	AM	1,51
szabad CaO	< 0,10	KST [%]	94,94
Őrlhetőségi jellemzők [kWh/t]			
Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W _t)		35,83	
Bond-féle „munkaindex” (W _i)		12,01	

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a laboratóriumi kísérletekhez felhasznált klinker a vonatkozó szabvány³ követelményeit kielégíti, valamint az, hogy a klinker Zeisel-féle „fajlagos őrlhetősége” (W_t) és Bond-féle „munkaindex” (W_i) alapján a „közepesen” őrlhető klinkerek kategóriájába sorolható.

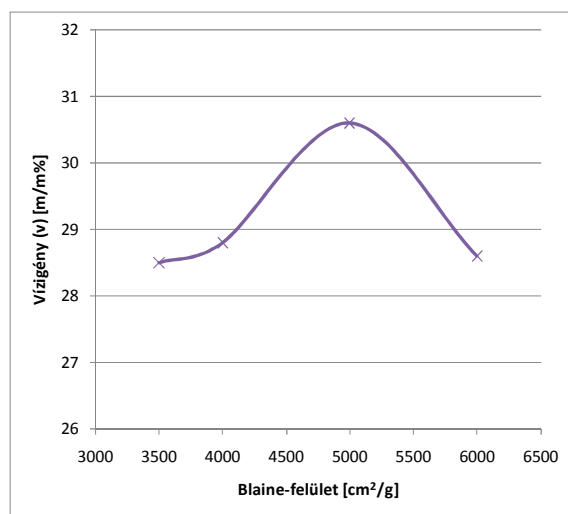
Az üzemi klinkerből laboratóriumi golyósmalomban – 3,5 m/m% SO₃-nak megfelelő mennyiségű REA-gipsz adagolása mellett – *különböző őrlési finomságú* (Baline-felület: 3500, 4000, 5000 és 6000 cm²/g) *kísérleti portlandcementeket* állítottam elő, majd meghatároztam azok finomsági jellemzőit – RRSB-egyenlet szerinti finomsági mérőszámát (x') és egyenletességi tényezőjét (n) – vízigényét, nyomószilárdságát 2, 7 és 28 napos korban. A vizsgálati eredményeket a 27-29. ábrák illusztrálják, a részletes vizsgálati eredményeket pedig a Függelék tartalmazza.

³ MSZ EN 197-1:2011 sz. „Cement 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” c. szabvány



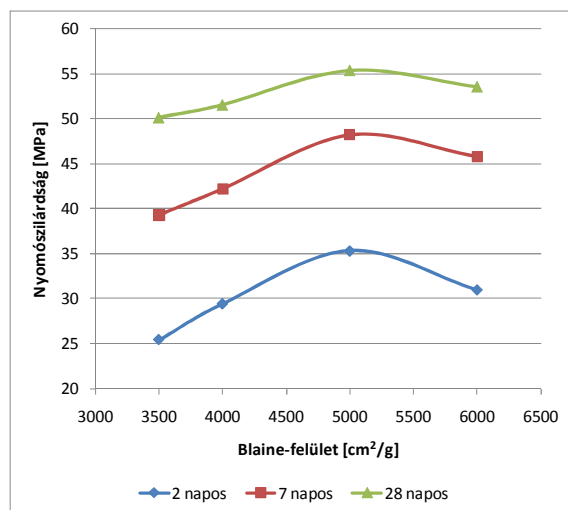
27. ábra: Portlandcement finomsági mérőszámának (x') és egyenletességi tényezőjének (n) változása őrléskor a Blaine-felület függvényében

A 27. ábrán látható, hogy őrléskor a portlandcement egyenletességi tényezője (n) eleinte alig növekszik, miközben finomsági mérőszáma (x') drasztikusan csökken, majd 5000-6000 cm²/g Blaine-felület között az egyenletességi tényező (n) rohamosan lecsökken és ezzel egyidejűleg finomsági mérőszáma (x') gyakorlatilag nem változik.



28. ábra: Portlandcement vízigényének (v) változása őrléskor a Blaine-felület függvényében

A 28. ábrán látható, hogy az őrlési finomság (Blaine-felület) növelésével a portlandcement vízigénye (v) eleinte növekszik, majd 5000-6000 cm²/g Blaine-felület között rohamosan lecsökken, ami a portlandcement egyenletességi tényezőjének (n) csökkenésével magyarázható.



29. ábra: Portlandcement nyomószilárdságának (2, 7 és 28 napos) változása őrléskor a Blaine-felület függvényében

A 29. ábrán látható vizsgálati eredmények szerint az őrlési finomság (Blaine-felület) növelésével a portlandcement nyomószilárdsága – a 2, 7 és 28 napos egyaránt – 5000 cm²/g Blaine-felületig növekszik, majd 6000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor visszaesik.

A fenti jelenségek megegyeznek a Beke és Opoczky által megfigyelttel, tehát arra utalnak, hogy 5000 cm²/g Blaine-felületnél nagyobb finomságra történő őrlésnél a portlandcementben már fellép a részecskék jelentős mértékű összetapadása (aggregációja, agglomerációja).

4.3.2. A vizsgálatokhoz felhasznált granulált kohósalakok fontosabb minőségi jellemzői

A laboratóriumi vizsgálatokhoz két különböző kohóból – dunaujvárosi és kassai – származó granulált kohósalakot használtam fel. A kísérleti kohósalakok kiválasztását az indokolta, hogy a hazai cementiparban az e két kohóból származó granulált kohósalakokat használják fel cementkiegészítő anyagként.

A granulált kohósalakok kémiai összetételére és fontosabb fizikai-mechanikai tulajdonságaira vonatkozó adatokat a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat: Dunaújvárosi és kassai granulált kohósalak fontosabb minőségi jellemzői

	Dunaújvárosi	Kassai	
Kémiai összetétel [m/m %]			
SiO ₂	36,70	41,43	
Fe ₂ O ₃ (összes)	0,71	0,80	
FeO	0,17	0,13	
Al ₂ O ₃	8,13	7,72	
TiO ₂	0,69	0,54	
CaO	40,34	38,14	
MgO	10,01	7,75	
K ₂ O	0,68	0,79	
Na ₂ O	0,57	0,50	
SO ₃	1,83	1,70	
MnO	0,47	0,96	
P ₂ O ₅	0,13	n.a.	
Cl ⁻	0,01	0,02	
Aktivitási jelzőszámok			
Aktivítási modulus (M _a)	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,22	0,19
Bázicitási modulus (M _b)	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	1,12 (bázikus)	0,93 (savanyú)
DIN Aktivítási index ⁴ (I _{a DIN})	$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$	1,59	1,29
ASTM Aktivítási index ⁵ (I _{a ASTM})	$\frac{CaO + MgO + 1/3 \cdot Al_2O_3}{SiO_2 + 2/3 \cdot Al_2O_3}$	1,26	1,04
Fizikai-mechanikai jellemzők			
Szilárdsági hatásfok (H)		0,91	0,85
Térfogatállandóság [mm]		0,0	0,0

A 12. táblázatban közölt vizsgálati eredmények alapján a granulált kohósalakok minősége a vonatkozó szabványok⁶ követelményeit kielégítik. Megállapítható, hogy a granulált kohósalakok különböző *aktivítási modulusokkal* (M_a, M_b) és *aktivítási indexekkel* (I_{a DIN}, I_{a ASTM}) rendelkeznek, mégpedig *a dunaújvárosi granulált kohósalak modulusai nagyobbak, mint a kassai granulált kohósalaké.*

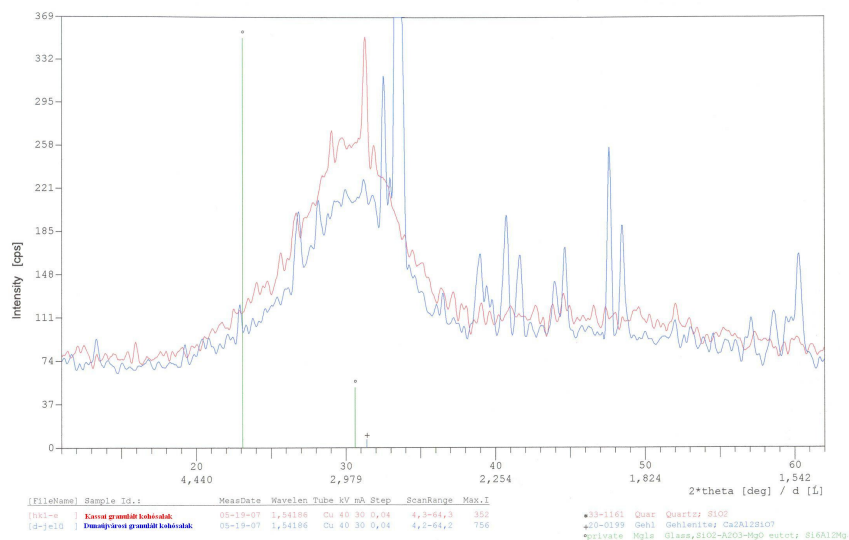
Megállapítható továbbá, hogy *a dunaújvárosi granulált kohósalak szilárdsági határfoka* (H = 0,91), ill. *hidraulikus aktivitása nagyobb, mint a kassai granulált kohósalaké* (H = 0,85).

⁴ DIN 1164 sz. szabvány szerint

⁵ ASTM C 205-53 T és ASTM C 358-55 T szabványok szerint

⁶ MSZ 4706-3:1998 sz. „Cementkiegészítő anyagok. Granulált kohósalak” c., valamint az MSZ EN 197-1:2011 sz. „Cement 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” c. szabványok

A dunaújvárosi és kassai granulált kohósalakok fázisösszetételére, valamint az *üveges* és *kristályos fázis* mennyiségére, és ez utóbbi összetételére vonatkozó vizsgálati eredmények a 30. ábrán és a 13. táblázatban láthatók.



30. ábra: *Dunaújvárosi* és *kassai* granulált kohósalak röntgendiffrakciós felvétele

13. táblázat: *Dunaújvárosi* és *kassai* granulált kohósalak fázisösszetétele

Dunaújvárosi	Kassai
Üveges fázis mennyisége [%]	
~ 60	~ 85
Kristályos fázis alkotói	
gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$	kvarc SiO_2
merwinít $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$

A röntgendiffrakciós vizsgálatokból megállapítható, hogy a granulált kohósalakok a kristályos fázis mellett jelentős mennyiségű üveges fázist is tartalmaznak, mégpedig a *kassai granulált kohósalak* nagyobb mennyiségben (~ 85 %), mint a *dunaújvárosi granulált kohósalak* (~ 60 %).

A vizsgálati eredményekből olyan következtetés vonható le, hogy:

- A granulált kohósalakok *hidraulikus aktivitásának* alakulásában a fázisok – *üveges, kristályos – mennyisége* mellett azok *modulusokkal* (M_a , M_b) és *aktivitási indexekkel* ($I_{a\text{ DIN}}$, $I_{a\text{ ASTM}}$) jellemezhető *összetétele* is fontos szerepet játszik. Ezen megállapítást a granulált kohósalakok hidraulikus aktivitásának jellemzésénél, ill. cementkiegészítő anyagként történő felhasználhatóságának megállapításánál ajánlatos figyelembe venni.
- A vonatkozó cement termékszabványban szereplő minőségi jellemzők nem elegendők a granulált kohósalakok minőségének megítéléséhez. A granulált kohósalakra, mint cementkiegészítő anyagra (EN 197-1) vonatkozó követelmények (üveges és kristályos fázisok mennyisége, a CaO, MgO és SiO₂ mennyisége) alapján nem lehet egyértelmű következtetést levonni a granulált kohósalak hidraulikus aktivitására (szilárdsági határfok) vonatkozóan. A granulált kohósalakok *hidraulikus aktivitásának* jellemzésénél, ill. cementkiegészítő anyagként történő felhasználhatóságának megállapításánál azok *modulusokkal* (M_a , M_b) és *aktivitási indexekkel* ($I_{a\text{ DIN}}$, $I_{a\text{ ASTM}}$) jellemezhető *összetételét* is figyelembe kell venni (14. táblázat).

14. táblázat: Dunaújvárosi és kassai granulált kohósalak fontosabb minőségi jellemzői

		Dunaújvárosi	Kassai
Aktivitási modulus (M_a)	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	0,22	0,19
Bázicitási modulus (M_b)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	1,12 (bázikus)	0,93 (savanyú)
DIN Aktivitási index ($I_{a\text{ DIN}}$)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	1,59	1,29
ASTM Aktivitási index ($I_{a\text{ ASTM}}$)	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$	1,26	1,04
Szilárdsági határfok (H)		0,91	0,85
Üveges fázis mennyisége [%]		~ 60	~ 85

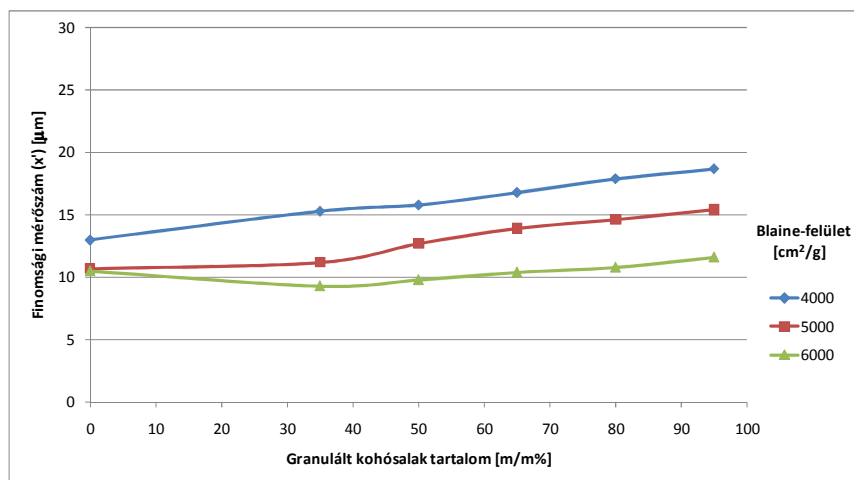
4.3.3. A csökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai

A különböző kohósalak-tartalmú és őrlési finomságú kísérleti cementeket üzemi klinkerből és dunaújvárosi granulált kohósalakból laboratóriumi golyósmalomban – 3,5 m/m% SO₃-nak megfelelő mennyiségű REA-gipsz adagolása mellett – együttőrléssel állítottam elő. A kísérleti cementek összetétele és őrlési finomsága (Blaine-felület) a 15. táblázatban látható.

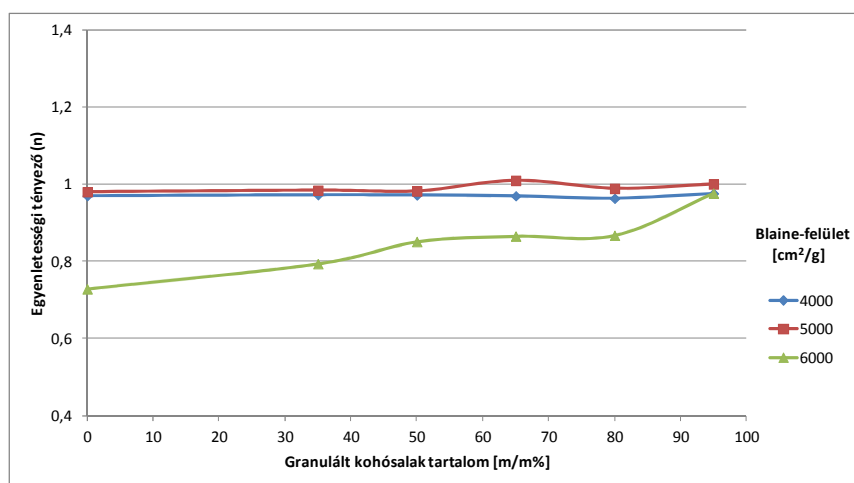
A kísérleti cementek vizsgálatainak (finomsági jellemzők, vízigény, nyomószilárdság, szulfátállóság, világosság) eredményeit a 31-40. ábrák illusztrálják, a részletes vizsgálati eredményeket és a nyomószilárdsági osztályokhoz tartozó határértékeket (a nyomószilárdsági diagramokon piros vízszintes vonallal jelölve) a Függelék tartalmazza.

15. táblázat: A különböző granulált kohósalak-tartalmú kísérleti cementek összetétele és Blaine-felülete

Cement		
összetétele [m/m%]		Blaine-felülete [cm ² /g]
Klinker	Granulált kohósalak	
100	0	4000 5000 6000
65	35	
50	50	
35	65	
20	80	
5	95	



31. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek finomsági mérőszámának (x') változása együttőrléskor a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében

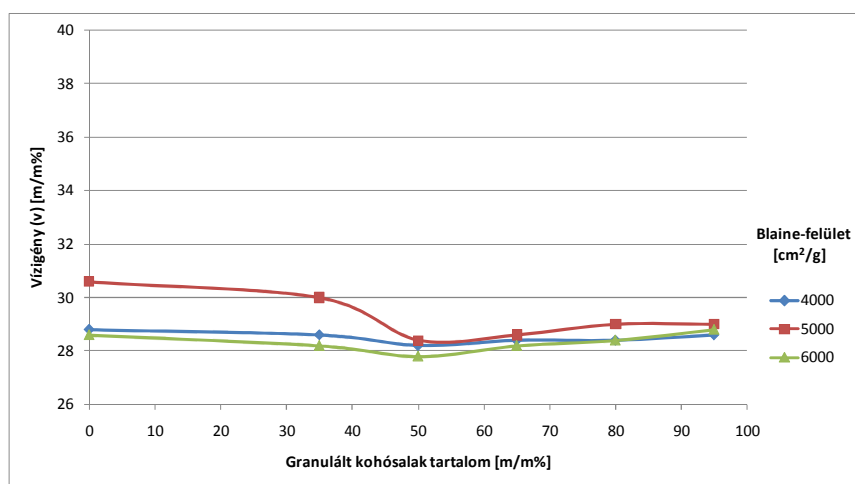


32. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek egyenletességi tényezőjének (n) változása együttőrléskor a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében

A 31-32. ábrákon látható vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy granulált kohósalak-tartalmú cementek együttőrléssel történő előállításakor:

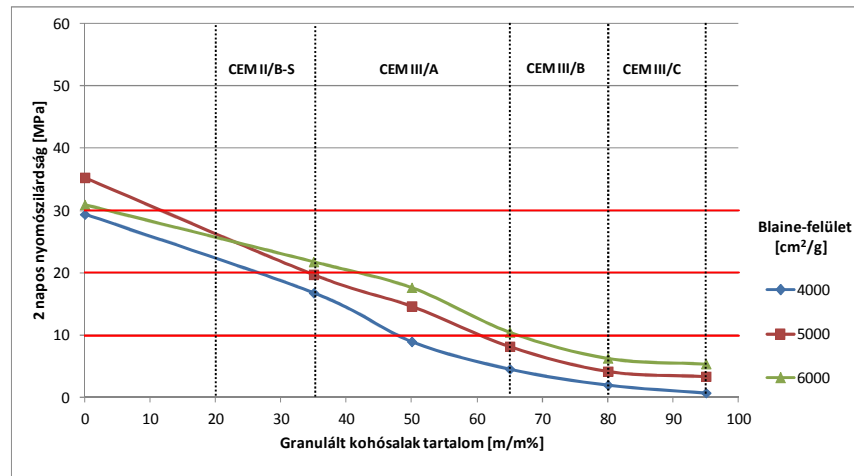
- a finomsági mérőszám (x') a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) növekedésével – valamennyi vizsgált granulált kohósalak tartalom esetén – csökkent;
- a finomsági mérőszám (x') a granulált kohósalak tartalom növekedésével – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – növekedett;

- az egyenletességi tényező (n) a cement 4000 és 5000 cm^2/g Blaine-felületre történő őrlésekor a granulált kohósalak tartalom növelésével gyakorlatilag nem változott;
- a cement 6000 cm^2/g Blaine-felületre történő őrlésekor azonban az egyenletességi tényező (n) lecsökkent, mely csökkenés mértéke a granulált kohósalak tartalom növelésével egyre kisebb volt. Ez a jelenség a 95 $\text{m}/\text{m}\%$ granulált kohósalakot tartalmazó cementek esetében nem volt tapasztalható, ami arra enged következtetni, hogy az egyenletességi tényező (n) csökkenését a cementben a klinkerszemcsék összetapadása okozhatta.

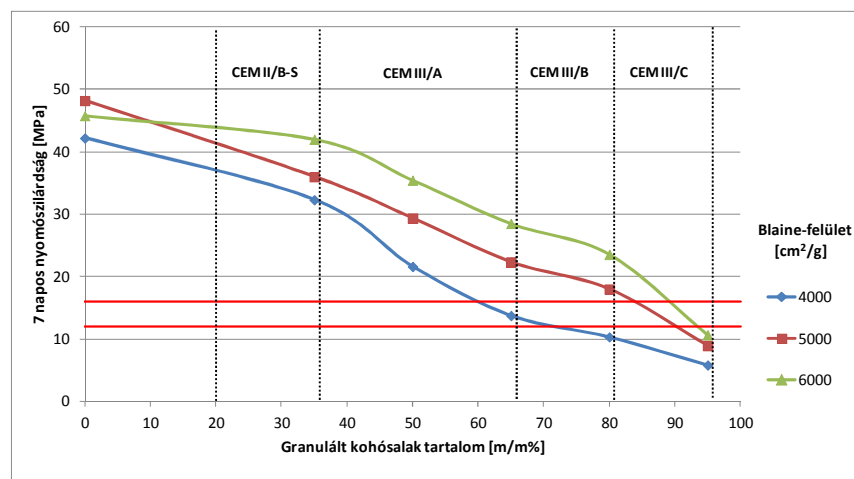


33. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek vízigényének (v) változása a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében

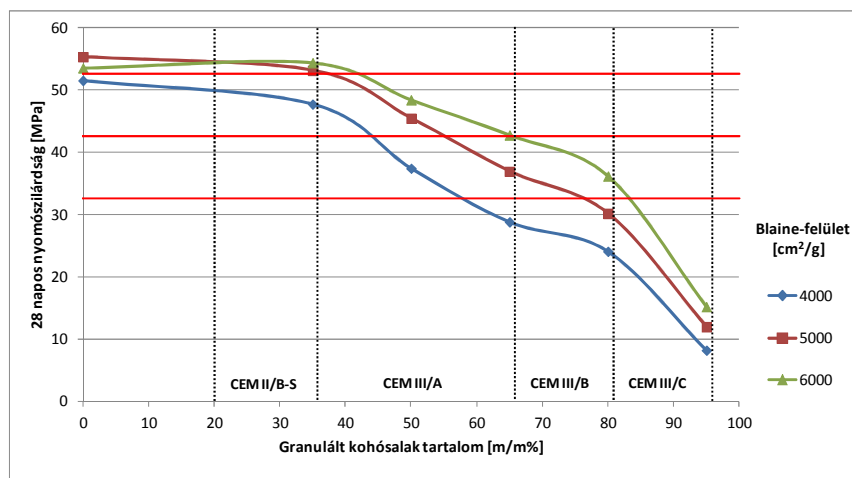
A 33. ábrán látható vizsgálati eredmények szerint a granulált kohósalak-tartalmú cementek együttőrléssel történő előállításakor a cement vízigényének (v) alakulása 50 $\text{m}/\text{m}\%$ granulált kohósalak tartalomig összhangban van az egyenletességi tényező (n) változásával, nagyobb granulált kohósalak tartalom esetén azonban gyakorlatilag már nem változik és az őrlési finomságnak (Blaine-felület) sincs jelentősebb hatása.



34. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek 2 napos nyomószilárdságának változása a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében



35. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek 7 napos nyomószilárdságának változása a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében



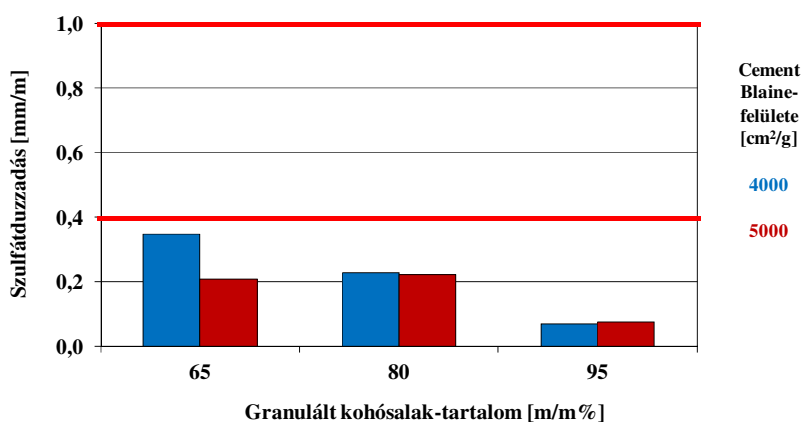
36. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek 28 napos nyomószilárdságának változása a granulált kohósalak tartalom és a Blaine-felület függvényében

Az együttőrléssel előállított granulált kohósalak-tartalmú cementek 34-36. ábrákon látható vizsgálati eredményeiből megállapítható, hogy:

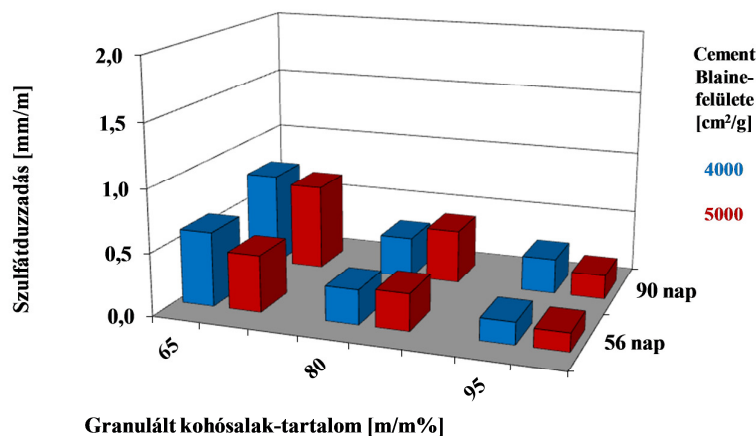
- az őrlési finomság (Blaine-felület) növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált granulált kohósalak tartalom mellett – növekedett;
- a granulált kohósalak tartalom növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – csökkent;
- az 52,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket csak a 6000 cm²/g Blaine-felületű 35 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement elégítette ki;
- az 52,5 L szilárdsági osztályú kohósalakcementre vonatkozó követelményeket egyik kísérleti cement sem elégítette ki;
- a 42,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket a 65 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, az 50 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 5000 cm²/g Blaine-felületre, a 35 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement pedig már 4000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor kielégítette;

- a 42,5 L szilárdsági osztályú kohósalakcemente vonatkozó követelményeket a 65 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, az 50 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 5000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor kielégítette;
- a 32,5 N és 32,5 L szilárdsági osztályú kohósalakcemente vonatkozó követelményeket a 80 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, a 65 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement 5000 cm²/g Blaine-felületre, az 50 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cementek pedig már 4000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor kielégítették;
- a 32,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket a 35 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cementek is kielégítették 4000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor;
- a 95 m/m% granulált kohósalakot tartalmazó cement – a vizsgált őrlésfinomságok (Blaine-felület) mellett – egyik szilárdsági osztály követelményeit sem elégítette ki.

A **65, 80 és 95 m/m%** granulált kohósalakot tartalmazó, **4000 és 5000 cm²/g** fajlagos felületű cementek szulfátállósága, ill. szulfátduzzadása **28** napos korban a 37. ábrán, **56** és **90** napos korban a 38. ábrán látható.



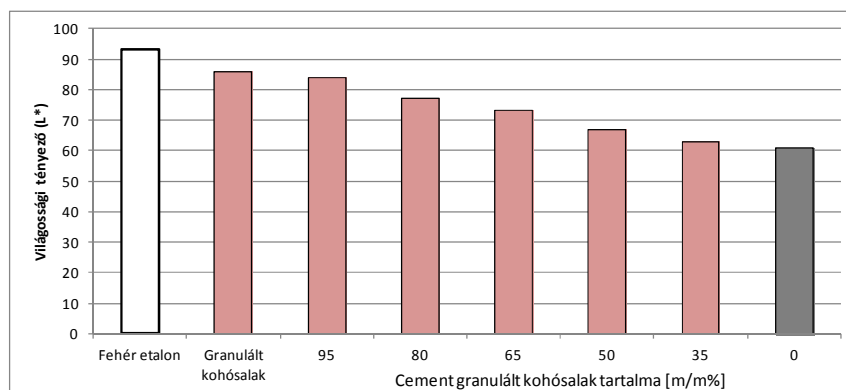
37. ábra: A különböző mennyiségű granulált kohósalakot tartalmazó, különböző őrlési finomságú (Blaine-felület) cementek szulfátduzzadása 28 napos korban



38. ábra: A különböző mennyiségű granulált kohósalakot tartalmazó, különböző őrlési finomságú (Blaine-felület) cementek szulfátduzzadása 56 és 90 napos korban

A 37-38. ábrákon látható vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a *granulált kohósalak* mennyiségének és a *cement őrlési finomságának* egyidejű növelésével a *cementek szulfátduzzadása* 28, 56 és 90 napos korban egyaránt csökkent, továbbá az, hogy valamennyi vizsgált kohósalaktartalmú cement szulfátduzzadása 28 napos korban kisebb volt a vonatkozó szabvány által a szulfátálló cementekre előírt 0,4 mm/m határértéknél.

A granulált kohósalak és a különböző mennyiségű granulált kohósalakot tartalmazó cementek színmérese alapján meghatározott világossági tényező alakulása a 39. ábrán látható.



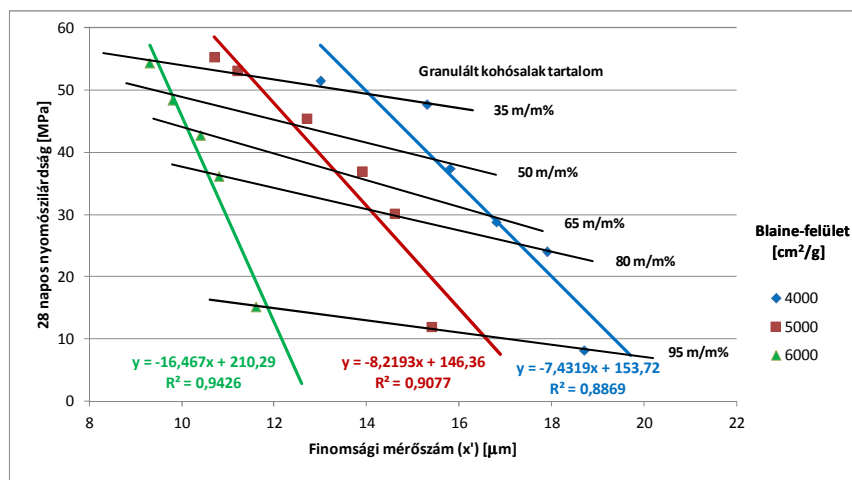
39. ábra: A fehér etalon, a granulált kohósalak, valamint a különböző mennyiségű granulált kohósalakot tartalmazó cementek világossági tényezője (L*)

A vizsgálati eredmények szerint a granulált kohósalakot tartalmazó cementek világosabb színűek, mint a portlandcementek.

A granulált kohósalakot tartalmazó – együttőrléssel előállított – kísérleti cementek vizsgálati eredményeit összegezve megállapítható, hogy:

- a granulált kohósalak-tartalmú cementek együttőrléssel történő előállításakor a kohósalak-tartalom növekedésével az agglomerációra hajlamos klinkerszemcséknek a cement tulajdonságaira gyakorolt hatása csökken;
- a granulált kohósalak mennyiségének növelésével járó *szilárdságcsökkenés* a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) növelésével *ellensúlyozható*;
- a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) növelése a cement szilárdságára kedvező hatást gyakorolt, mely *kedvező hatás mértéke a kohósalak-tartalom növelésével csökkent*;
- a *granulált kohósalak mennyiségének* és a *cement őrlési finomságának* egyidejű növelésével a *cementek szulfátduzzadása 28, 56 és 90 napos korban egyaránt csökkent* vagy gyakorlatilag nem változott;
- a granulált kohósalakot tartalmazó cementek világosabb színűek, mint a portlandcementek, így nagyobb fényvisszaverő képességgel rendelkeznek.

A vizsgálati eredmények alapján olyan nomogram szerkeszthető, melynek felhasználásával az előírt szilárdsági követelményeket kielégítő granulált kohósalak-tartalmú cementek összetétele és őrlési finomsága tervezhető (40. ábra).



40. ábra: A granulált kohósalak-tartalmú cementek cementkiegészítő anyag tartalma, őrlési finomsága [Blaine-felület és finomsági mérőszám (x')], valamint 28 napos nyomószilárdsága közötti összefüggések

4.4. A csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek előállítása és vizsgálata

A cementiparban világszerte évtizedek óta felhasználják cementkiegészítő anyagként a széntüzelésű hőerőművek elektrofilterei által leválasztott *filterpernyét*.

Az utóbbi időben a hazai cementiparban is jelentősen megnőtt a cementkiegészítő anyagként felhasznált *szénerőművi filterpernye* mennyisége. Ezért megnőtt a jelentősége a filterpernyéknek a cementek tulajdonságaira gyakorolt hatásával kapcsolatos vizsgálatoknak, különös tekintettel a megfelelő őrlési, ill. előállítási technológiára.

Kutatásaim *alapvető célkitűzése* annak tisztázása volt, hogy a cementkiegészítő anyagként felhasznált *szénerőművi filterpernye mennyisége és őrlési finomsága* hogyan befolyásolja a cementek – különösen a *csökkentett klinkerhányadú cementek* – *szilárdságát és alkalmazástechnikai tulajdonságait*, valamint az, hogy az *őrlési technológia* fejlesztésével hogyan befolyásolható az előállított cementek *minősége*.

4.4.1. A vizsgálatokhoz felhasznált filterpernye fontosabb minőségi jellemzői

A vizsgálatokhoz a Mátrai Erőmű ZRt-ből származó filterpernyét használtam, melynek összetétele és fontosabb minőségi jellemzői a 16. táblázatban láthatók.

16. táblázat: Filterpernye kémiai összetétele és fontosabb minőségi jellemzői

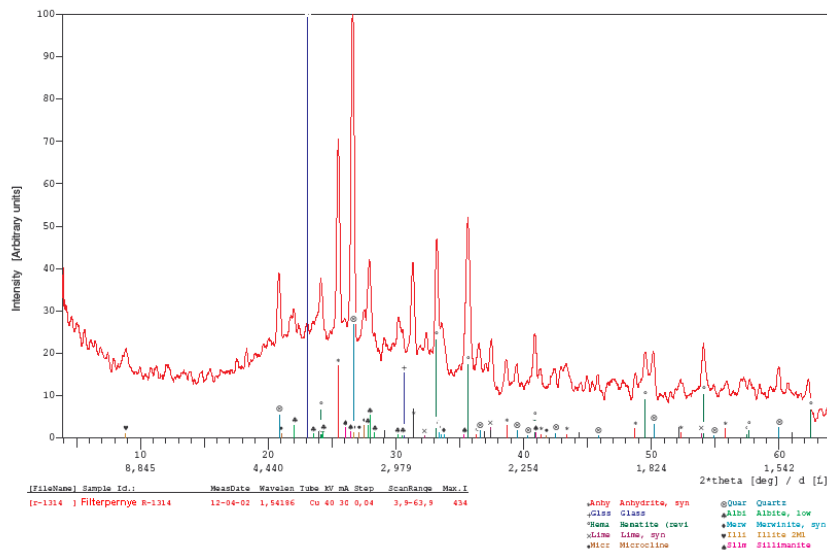
Kémiai összetétel [m/m%]	
Izzítási veszteség	3,46
CaO	12,18
Reakcióképes (aktív) CaO	7,30
SiO ₂	46,40
Reakcióképes (aktív) SiO ₂	29,38
Al ₂ O ₃	16,43
Fe ₂ O ₃	12,12
MgO	2,71
K ₂ O	1,72
Na ₂ O	0,50
Szabad kalcium-oxid (CaO)-tartalom	0,67
SO ₃	3,76
Klorid (Cl ⁻)-tartalom	< 0,001
El nem égett szén ⁷	1,79
Fizikai-mechanikai jellemzők	
Szitamaradék 0,09 mm-es szitán [m/m%]	16,20
Blaine-felület [cm ² /g]	5850
Szilárdsági határfok (H)	0,84
Térfogatállandóság [mm]	1,0

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a vizsgálatokhoz felhasznált filterpernye minősége a vonatkozó szabványok⁸ követelményeit kielégíti.

A filterpernye fázisösszetételére, valamint az *üveges* és *kristályos fázis* mennyiségére, és ez utóbbi összetételére vonatkozó vizsgálati eredmények a 41. ábrán és a 17. táblázatban láthatók.

⁷ MSZ 4706-4:1991 sz. „Hidraulikus cementkiegészítő anyagok. Szénpernye” c. szabvány szerinti módszerrel meghatározva

⁸ MSZ 4706-4:1998 sz. „Cementkiegészítő anyagok. Savas jellegű pernye” c., valamint az MSZ EN 197-1:2011 sz. „Cement 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” c. szabványok



41. ábra: Filterpernye röntgen-diffraktogramja

17. táblázat: Filterpernye fázisösszetétele

Üveges fázis mennyisége [%]
~ 70
Kristályos fázis alkotói
kvarc SiO_2
hematit Fe_2O_3
anhidrit CaSO_4
albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
merwinit $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
illit $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}$
szillimanit Al_2SiO_5
mikroklin $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a filterpernye jelentős mennyiségű (~ 70 %) üvegfázist tartalmaz, amit a röntgendiffraktogramon a 16-38 $2\theta^\circ$ közötti tartományban látható alapvonal emelkedése, az ún. „amorf púp” jelenléte bizonyít. Ez azért fontos, mert a filterpernyék puccolános aktivitását alapvetően az üveges fázis mennyisége határozza meg, ugyanis a filterpernye azon komponensei reagálnak a kalcium-hidroxiddal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, melyek „üveges állapotban” vannak. Az üveges fázis mellett a filterpernye kristályos fázisként kvarcot (SiO_2),

hematitot (Fe_2O_3), anhidritet (CaSO_4), albitot ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), merwinitet [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$], illetve [(K,H₃O)Al₂Si₃Al], szillimanitot (Al_2SiO_5) és mikroklint [$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$] tartalmaz.

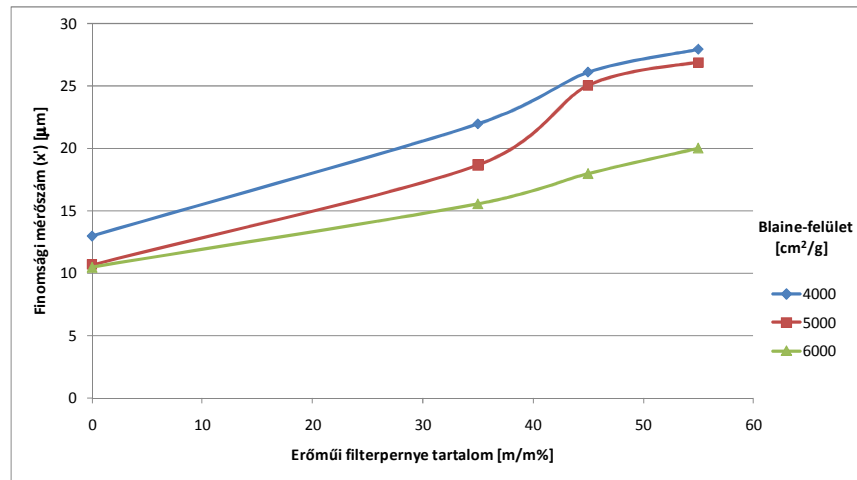
4.4.2. A csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai

A különböző filterpernye-tartalmú és őrlési finomságú kísérleti cementeket üzemi klinkerből (lásd 4.3.1. fejezet) és a Mátrai Erőmű ZRt-ből származó filterpernyéből laboratóriumi golyósmalomban – 3,5 m/m% SO_3 -nak megfelelő mennyiségű REA-gipsz adagolása mellett – együttőrléssel állítottam elő. A kísérleti cementek összetétele és őrlési finomsága (Blaine-felület) a 18. táblázatban látható.

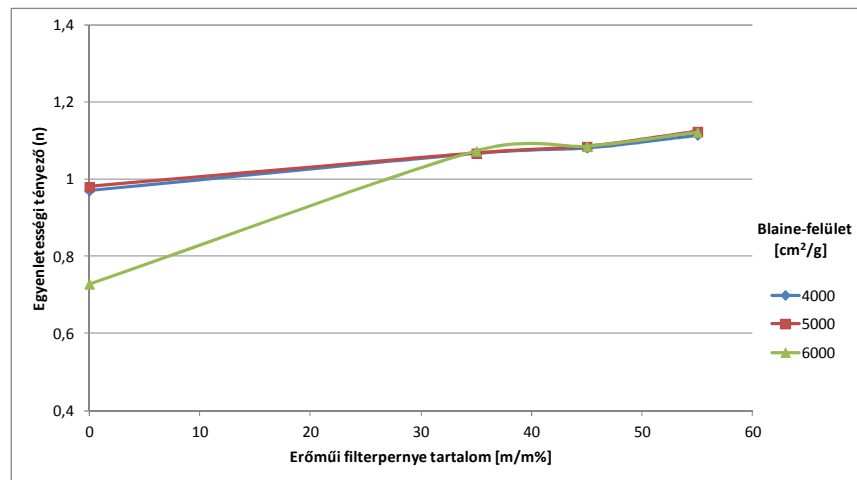
A kísérleti cementek vizsgálatainak (finomsági jellemzők, vízigény, nyomószilárdság) eredményeit a 42-47. ábrák illusztrálják, a részletes vizsgálati eredményeket és a nyomószilárdsági osztályokhoz tartozó határértékeket (a nyomószilárdsági diagramokon piros vízszintes vonallal jelölve) a Függelék tartalmazza.

18. táblázat: A különböző filterpernye-tartalmú kísérleti cementek összetétele és őrlési finomsága (Blaine-felülete)

Cement		
összetétele [m/m%]		Blaine-felülete [cm ² /g]
Klinker	Filterpernye	
100	0	4000 5000 6000
65	35	
55	45	
45	55	



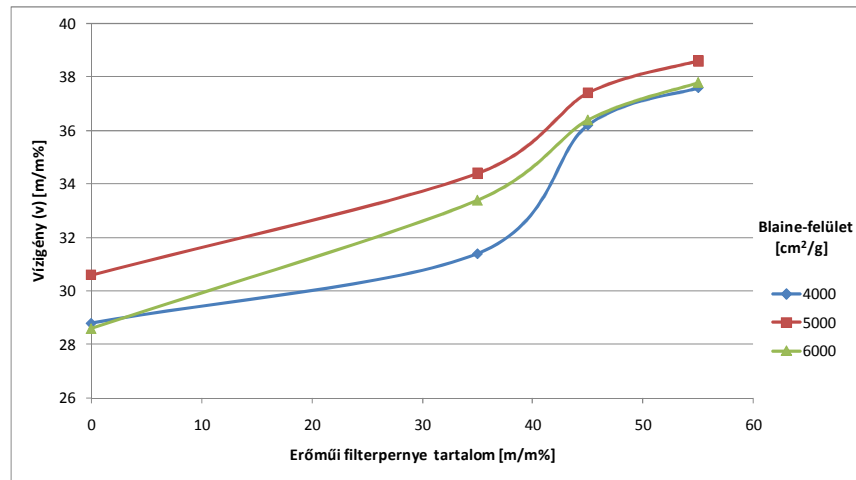
42. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek finomsági mérőszámának (x') változása együttőrléskor a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében



43. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek egyenletességi tényezőjének (n) változása együttőrléskor a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében

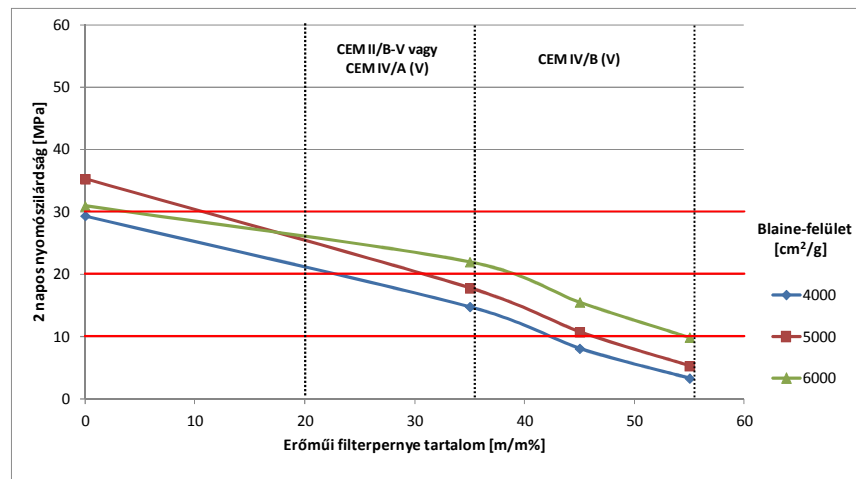
A 42-43. ábrákon látható vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy filterpernye-tartalmú cementek együttőrléssel történő előállításakor:

- a finomsági mérőszám (x') a filterpernye tartalom növekedésével – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – növekedett;
- az egyenletességi tényező (n) a filterpernye tartalom növekedésével – függetlenül az őrlési finomságtól (Blaine-felület) – növekedett.

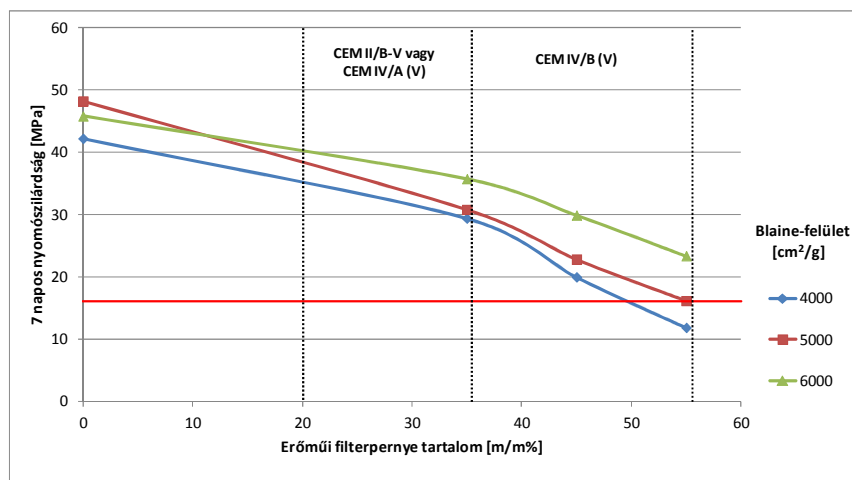


44. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek vízigényének (v) változása a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében

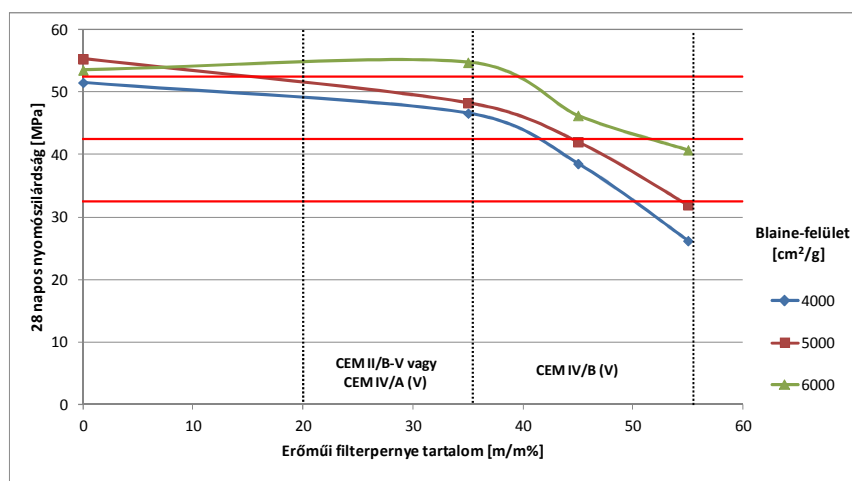
A 44. ábrán látható vizsgálati eredmények szerint a filterpernye mennyiségének növekedésével a cement vízigénye (v) – valamennyi őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – növekedett.



45. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek 2 napos nyomószilárdságának változása a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében



46. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek 7 napos nyomószilárdságának változása a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében



47. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek 28 napos nyomószilárdságának változása a filterpernye tartalom és a Blaine-felület függvényében

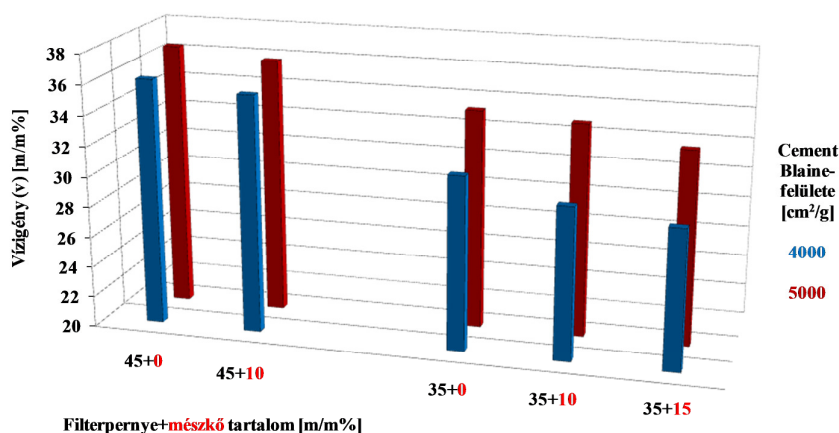
Az együttőrléssel előállított filterpernye-tartalmú cementek 45-47. ábrákon látható vizsgálati eredményeiből megállapítható, hogy:

- az őrlési finomság (Blaine-felület) növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált filterpernye tartalom mellett – növekedett;
- a filterpernye tartalom növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – csökkent;

- az 52,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket csak a 6000 cm²/g Blaine-felületű 35 m/m% filterpernyét tartalmazó cement elégítette ki;
- a 42,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket a 45 m/m% filterpernyét tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, a 35 m/m% filterpernyét tartalmazó cement 4000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor kielégítette;
- a 32,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket az 55 m/m% filterpernyét tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, a 45 m/m% és a 35 m/m% filterpernyét tartalmazó cementek pedig már 4000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor kielégítették.

Korábbi vizsgálatok során már bizonyítást nyert, hogy a cement, ill. a cementkiegészítő anyago(ka)t tartalmazó cementek *vízigénye mészkő* adagolásával *csökkenthető* [86].

Az e kísérletsorozat keretében végzett újabb vizsgálatok bizonyították, hogy a *csökkentett klinkerhányadú, filterpernye-tartalmú cementek vízigényét* megfelelő mennyiségű *mészkő* adagolásával csökkenteni lehet (48. ábra). Ez a kedvező hatás a mészkő ún. „térkitöltő hatásával” hozható összefüggésbe, ami abban nyilvánul meg, hogy a mészkő finom részecskéi kitöltik a klinkerszemcsék között lévő – vízigényt növelő – hézagokat, ezáltal jobb térkitöltést, azaz a betonban tömörebb szerkezetű cementkő kialakulását biztosítják.

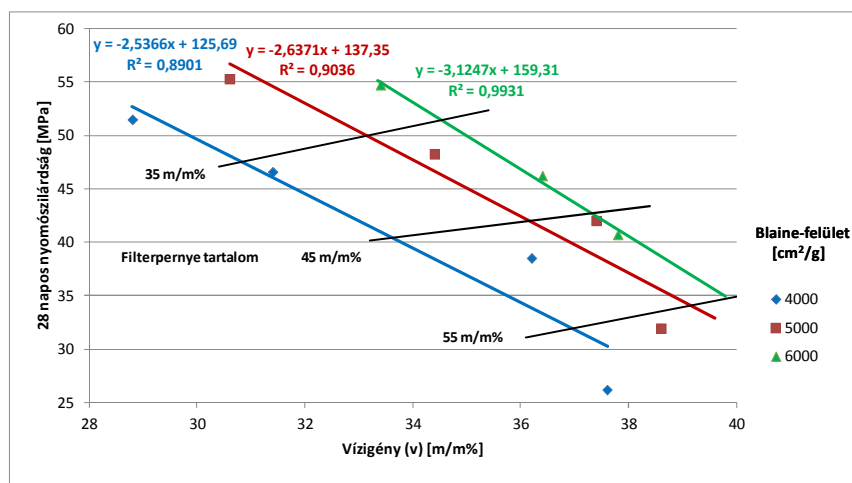


48. ábra: A cement vízigényének változása a filterpernye + mészkő mennyiségének és a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) függvényében

A szénerőműi filterpernyét tartalmazó – együttőrléssel előállított – kísérleti cementek vizsgálati eredményeit összegezve megállapítható, hogy:

- a $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületű cementek egyenletességi tényezője (n) azonos volt a kisebb őrlésfinomságú (Blaine-felületű) cementekével, ami arra enged következtetni, hogy a filterpernye-részecskék gátolják a klinkerszemcsék összetapadását, vagy pedig arra, hogy ezen cementek fajlagos felülete valójában kisebb, mint a permeabilitás méréssel meghatározott Blaine-felület;
- a filterpernye a cement vízigényét – a cement minden őrlési finomságánál (Blaine-felület) – növeli és ez a hatás a filterpernye mennyiségének növelésével nő;
- a megfelelő minőségű klinkerhez megfelelő minőségű és mennyiségű filterpernye adagolásával, valamint a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) beállításával a szabványos szilárdsági követelményeket kielégítő pernyetartalmú cementek állíthatók elő.

A vizsgálati eredmények alapján olyan nomogram szerkeszthető, melynek felhasználásával az előírt szilárdsági követelményeket kielégítő filterpernye-tartalmú cementek összetétele és őrlési finomsága tervezhető, valamint vízigénye is szabályozható (49. ábra.)



49. ábra: A filterpernye-tartalmú cementek cementkiegészítő anyag tartalma, őrlési finomsága (Blaine-felület) és vízigénye (v), valamint 28 napos nyomószilárdsága közötti összefüggések

4.4.3. A filterpernye finomságának meghatározására alkalmas értékelési módszerek fejlesztése

Az előző fejezetben összefoglaltak rámutatnak arra, hogy milyen fontos szerepet játszik a *filterpernye finomságának* ismerete a *csökkentett klinkerhányadú cementek* előállításánál.

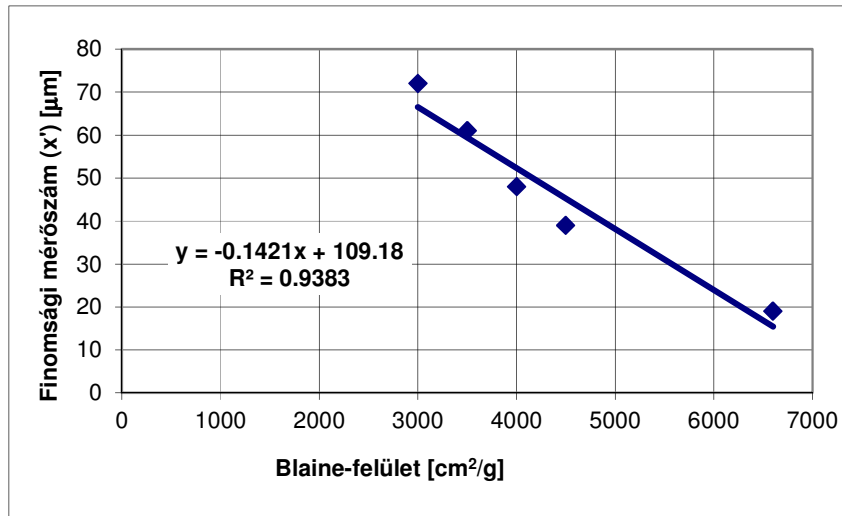
A hazai cementiparban a cementkiegészítő anyagként felhasznált filterpernye finomságának jellemzésére jelenleg a permeabilitás-mérésen alapuló Blaine-felületet használják. Korábbi vizsgálatok azonban már igazolták, hogy a megközelítőleg azonos fajlagos felületű (Blaine-felület) klinker- és pernyeőrlemények szemcseösszetétele, ill. szemcseméret-eloszlása lényegesen eltér egymástól.

Ezen eltérések okait tanulmányozva arra a következtetésre jutottam, hogy *a permeabilitás-méréssel meghatározott Blaine-felület értékek nem adnak hiteles információt a filterpernye, ill. az azt tartalmazó cementek valódi finomságáról*. Ugyanis a pórusok közötti áramlás számított törvényszerűsége igen kis szemcseméretnél megszűnik [27]. Vizsgálataink szerint a filterpernyék a durva részecskék mellett mindig tartalmaznak kolloid méretű „elemi szén” részecskéket is, ami megkérdőjelezi a permeabilitásos módszerrel mért Blaine-felület értékek jóságát.

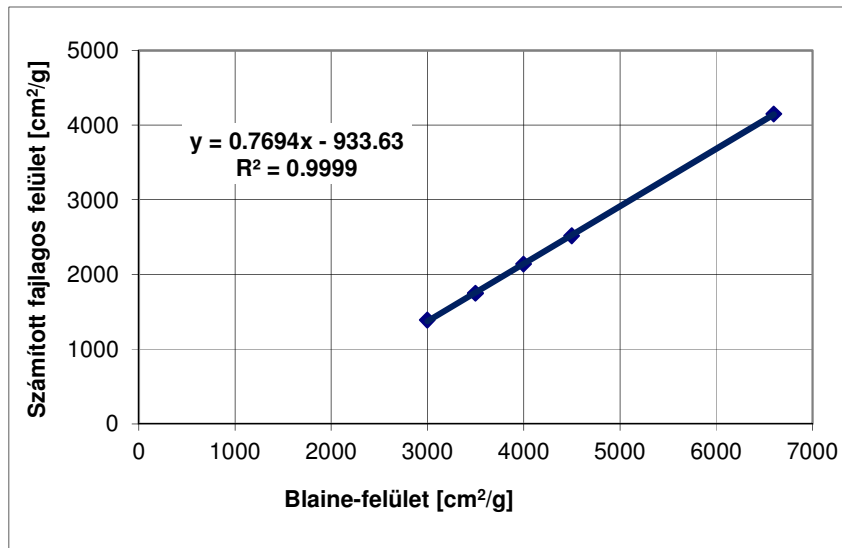
Vizsgálataim elsődleges célkitűzése a filterpernyék különböző módszerekkel meghatározott finomsági jellemzői – Blaine-felülete, finomsági mérőszáma (x') és számított fajlagos felülete – közötti összefüggések feltárása volt.

Számos filterpernye Blaine-felületének és szemcseösszetételének vizsgálata alapján arra következtettem, hogy *a filterpernye és azt különböző mennyiségben tartalmazó cementek finomságáról, ill. fajlagos felületéről hitelesebb információt kapunk, ha ezen értéket a szemcseösszetételből, ill. a szemcseméret-eloszlásból hatványfüggvényes közelítéssel számítjuk (számított fajlagos felület)*. A számítás részletes ismertetése a Függelékben található [80].

Fenti megállapítást alátámasztják az 50-51. ábrán látható az eredeti állapotú és őrlt filterpernyék fontosabb finomsági jellemzői – finomsági mérőszám (x'), Blaine-felület, számított fajlagos felület – közötti összefüggések (A részletes vizsgálati eredményeket lásd a Függelékben).



50. ábra: Az eredeti állapotú és őrlt filterpernyék finomsági jellemzői: Blaine-felülete és finomsági mérőszáma (x') közötti összefüggés



51. ábra: Az eredeti állapotú és őrlt filterpernyék finomsági jellemzői: Blaine-felülete és számított fajlagos felülete közötti összefüggés

A különböző mennyiségű filterpernyét tartalmazó üzemi cementek fontosabb finomsági jellemzői – finomsági mérőszám (x'), Blaine-felület, számított fajlagos felület – a 19. táblázatban láthatók.

19. táblázat: Üzemi cementek finomsági jellemzői

Üzemi cementek szabványos jelölése	Filterpernye- tartalom [m/m %]	RRSB-egyenlet paraméterei		Blaine- felület [cm ² /g]	Számított felület [cm ² /g]
		Finomsági mérőszám (x') [μm]	Egyenletességi tényező (n)		
CEM I 42,5 N	0	19	0,9953	3570	3620
CEM II/A-V 42,5 R	~ 20	21	0,9555	3750	3640
CEM II/A-V 32,5 N	~ 20	25	0,9575	3590	3420
CEM II/B-V 32,5 R	~ 35	27	1,1244	4150	3590
CEM II/B-V 32,5 N	~ 35	29	1,0807	4130	3290

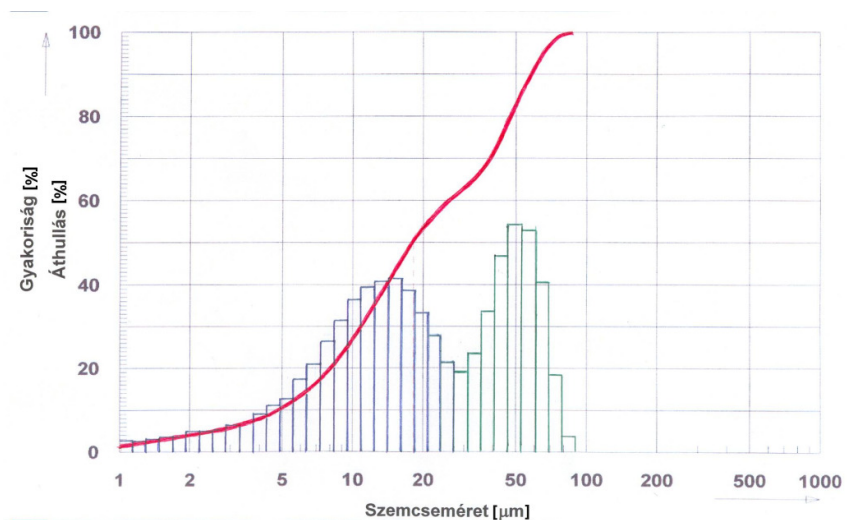
A filterpernyék és a különböző mennyiségű filterpernyét tartalmazó cementek permeabilitásos módszerrel meghatározott Blaine-felület és számított fajlagos felület értékeinek összehasonlító értékeléséből az alábbi következtetések vonhatók le:

- az eredeti és őrlt filterpernyék Blaine-felület és számított fajlagos felület értékei között *lineáris összefüggés* van (determinációs együttható: $R^2 = 0,9999$) (51. ábra);
- az eredeti és őrlt filterpernyék esetében a számított fajlagos felület és a finomsági mérőszám (x') között *szorosabb összefüggés* van, mint a Blaine-felület és a finomsági mérőszám között (50. ábra);
- a pernyetartalmú cementek esetében *szorosabb összefüggés* van a számított fajlagos felület és a finomsági mérőszám (x') között, mint a Blaine-felület és a finomsági mérőszám (x') között;
- a pernyementes cement(ek) számított fajlagos felület értékei kevésbé térnek el a Blaine-felület értékeitől, mint a pernyetartalmú cementeké (18.táblázat). A számított fajlagos felület és a Blaine-felület értékek közötti különbség *a pernyetartalom növekedésével általában nő*.

4.4.4. A filterpernye szemcseösszetételének, ill. szemcseméret-eloszlásának jelentősége a csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek előállításánál

A vizsgálati eredmények rámutattak arra, hogy a filterpernyék finomságának jellemzésénél a *Blaine-felület meghatározása mellett igen fontos a filterpernyék szemcseösszetételének, ill. szemcseméret-eloszlásának ismerete is*, ami hatással van a *filterpernyét tartalmazó csökkentett klinkerhányadú cementek őrlési technológiájának* kiválasztására.

A hazai cementiparban felhasznált filterpernyék általában *kettős csúcsú*, ún. *bimodális* szemcseösszetétellel rendelkeznek, ahogyan ez az 52. ábrán látható.



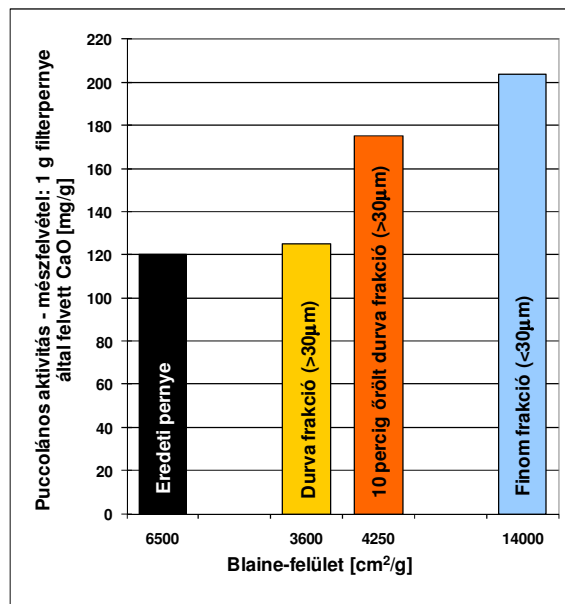
52. ábra: Filterpernye szemcseösszetétele, ill. szemcseméret-eloszlása

A filterpernyét Zig-Zag szeparátorral „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) és „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakcióra választottam szét. A „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) és „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakció vizsgálata alapján megállapítható, hogy azok kémiai összetétele nem azonos, mégpedig a „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakció nagyobb mennyiségben tartalmaz reakcióképes SiO_2 -t és CaO -t, mint a „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakció. Emellett a „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakció Al_2O_3 tartalma is nagyobb (20. táblázat).

20. táblázat: Filterpernye frakcióinak fajlagos felülete és kémiai összetétele

	„Finom” ($< 30 \mu\text{m}$)	„Durva” ($> 30 \mu\text{m}$)
	frakció	
Blaine-felület [cm^2/g]	14000	3600
Fontosabb komponensek [m/m%]		
izzítási veszteség	4,00	2,04
SiO_2	35,19	50,27
<i>reakcióképes SiO_2</i>	26,13	33,89
CaO	18,89	9,77
<i>reakcióképes CaO</i>	4,10	7,03
Al_2O_3	13,91	18,04

A filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) és „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakcióinak – mégpedig a „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciónak eredeti és 10 percig tartó őrlés utáni állapotban – *puccolános aktivitásának vizsgálata alapján a filterpernye „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciójának puccolános aktivitása általában kisebb, mint a „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakcióé.* Az 53. ábrán látható vizsgálati eredmények szerint a „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakció finomságának őrléssel történő növelésével a filterpernye *puccolános aktivitása nagymértékben növelhető.*



53. ábra: Az eredeti állapotú filterpernye, valamint „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) és „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakcióinak puccolános aktivitása

A vizsgálati eredményekből olyan következtetés vonható le, hogy a filterpernye puccolános aktivitásának növelése céljából elegendő csak a durva szemcséket megőrölni.

Megvizsgáltam a filterpernye különböző frakcióinak – „durva” ($> 30 \mu\text{m}$), 10 percig őrlött „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) és „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakciók – cementszilárdságra gyakorolt hatását. Laboratóriumi malomban együttőrléssel az alábbi összetételű, klinker- és filterpernye-tartalmú kísérleti cementeket állítottam elő:

- K_P^0 jelű cement: üzemi klinker + eredeti állapotú filterpernye;
- K_P^D jelű cement: üzemi klinker + az erőműi filterpernye „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciója;
- K_P^{D10} jelű cement: üzemi klinker + az erőműi filterpernye 10 percig koptatott „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciója;
- K_P^F jelű cement: üzemi klinker + az erőműi filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakciója.

A kísérleti cementek fontosabb jellemzői a 21. táblázatban láthatók.

21. táblázat: A filterpernye különböző frakcióit tartalmazó kísérleti cementek fontosabb jellemzői

Kísérleti cementek jele	Kísérleti cementek összetétele [m/m%]					Kísérleti cementek Blaine-felülete [cm²/g]	Nyomószilárdság	
	Klinker	Filterpernye eredeti állapotban	Filterpernye különböző frakciói				[MPa]	
			„durva” (> 30 μm)	„durva” (> 30 μm) 10 perc őrlés után	„finom” (< 30 μm)		7	28
			együttőrlés				napos	
K _P ^o	70	30	-	-	-	4340	32,8	48,8
K _P ^D	70	-	30	-	-	4360	33,1	48,3
K _P ^{D10}	70	-	-	30	-	4300	34,8	50,2
K _P ^F	70	-	-	-	30	5650	26,6	42,9

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a klinker + filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakciójának adagolásával együttőrléssel előállított K_P^F jelű cement – nagy fajlagos felülete (Blaine-felület) ellenére – 7 és 28 napos nyomószilárdsága volt a legkisebb, ami azzal magyarázható, hogy a finom pernye jelenléte által megnövekedett Blaine-felület mellett, a cementben lévő klinkerhányad *nem őrlődött meg kellőképpen*. Ezt a feltevést alátámasztják a K_P^{DF} jelű: üzemi klinker + a filterpernye „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciójának együttőrlésével, majd a

filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakciójának utólagos hozzákeverésével előállított cement 22. táblázatban összefoglalt vizsgálati eredményei.

22. táblázat: A filterpernye „durva” frakcióját (együttörlés) és „finom” frakcióját (utólagos keverés) tartalmazó kísérleti cement fontosabb jellemzői

Kísérleti cement jele	Kísérleti cement összetétele [m/m%]				Kísérleti cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Nyomószilárdság [MPa]	
	Klinker	Filterpernye „durva” ($> 30 \mu\text{m}$)	Blaine-felület [cm ² /g]	Filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$)		7	28
	együttörlés			utólagos keverés		napos	
K_P^{DF}	70	30	~ 4200	5	4490	35,0	50,4

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy valamennyi filterpernye-tartalmú cement 7 és 28 napos nyomószilárdsága kielégítette az MSZ EN 197-1:2011 szabvány **32,5 N** szilárdsági osztályra vonatkozó követelményeit. *Különösen kedvezően* alakult a **K_P^{DF}** jelű cement nyomószilárdsága, melyet a klinker és a filterpernye „durva” ($> 30 \mu\text{m}$) frakciójának együttörlésével, ill. a filterpernye „finom” ($< 30 \mu\text{m}$) frakciójának utólagos hozzákeverésével állítottam elő.

4.5. A csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek előállítása és vizsgálata

Világszerte egyes országokban cementkiegészítő anyagként a *természetes puccolánokat* (diatoma, szantoriniföld, trassz stb.) is felhasználják. Az utóbbi időben Magyarországon is napirendre került a *természetes puccolánok cementkiegészítő anyagként* történő felhasználásának kérdése, ami nem utolsó sorban azzal is összefüggésben van, hogy a trassz Észak-Magyarországon a Zempléni Hegységben viszonylag nagy mennyiségben rendelkezésre áll.

A cementkiegészítő anyagként felhasználható természetes puccolánok (trasszok) a vulkáni hamu átalakulási folyamatai során keletkezett kőzetek, melyek főleg aktív alumoszilikát üveget („vulkáni üveg”) tartalmaznak. A trasszok puccolános tulajdonságokkal, ill. puccolános aktivitással rendelkező anyagok, melyek finomra őrölt állapotban vízzel összekeverve önmagukban nem, de például a cement hidratációja során keletkezett $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jelenlétében megkötnek, hidraulikusan megszilárdulnak.

Kutatásaim egyik célkitűzése a cementkiegészítő anyagként felhasználható trassz minőségének, mennyiségének és őrlési finomságának a cement szilárdságára és alkalmazástechnikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata, különös tekintettel a csökkentett klinkerhányadú cementek előállítására vonatkozóan.

4.5.1. A vizsgálatokhoz felhasznált trassz fontosabb minőségi jellemzői

A vizsgálatokhoz Pálházáról származó trasszot használtam, melynek kémiai összetételére és fontosabb fizikai-mechanikai tulajdonságaira vonatkozó adatok a 23. táblázatban láthatók.

23. táblázat: Trassz kémiai összetétele és fontosabb minőségi jellemzői

Kémiai összetétel [m/m%]	
Izzítási veszteség	4,37
CaO	2,23
Reakcióképes (aktív) CaO	< 0,1
SiO ₂	71,55
Reakcióképes (aktív) SiO ₂	21,57
Al ₂ O ₃	12,97
Fe ₂ O ₃	1,80
MgO	0,79
K ₂ O	2,94
Na ₂ O	2,37
SO ₃	0,20
Klorid (Cl ⁻)-tartalom	< 0,001
Fizikai-mechanikai jellemzők	
Szilárdsági határfok (H)	0,82
Térfogatállandóság [mm]	0,0

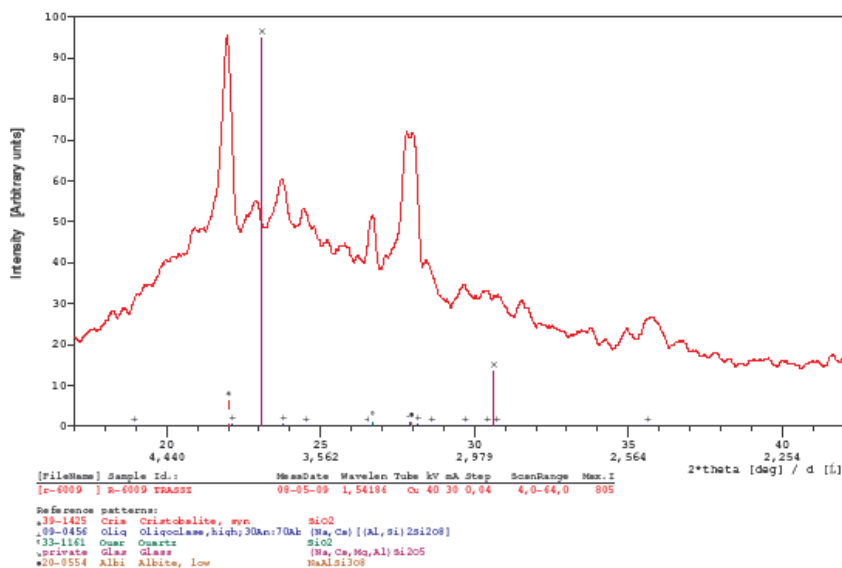
A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a trassz minősége a vonatkozó szabványok⁹ követelményeit kielégíti.

⁹ MSZ 4706-2:1998 sz. „Cementkiegészítő anyagok. Természetes puccolánok” c., valamint az MSZ EN 197-1:2011 sz. „Cement 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” c. szabványok

A trassz őrlhetőségi jellemzői:

- Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség”: $W_t = 28,31 \text{ kWh/t}$
- Bond-féle „munkaindex”: $W_i = 11,14 \text{ kWh/t}$

A trassz fázisösszetételére, valamint az *üveges* és *kristályos fázis* mennyiségére, és ez utóbbi összetételére vonatkozó vizsgálati eredmények az 54. ábrán és a 24. táblázatban láthatók.



54. ábra: Trassz röntgendiffraktogramja

24. táblázat: Trassz fázisösszetétele

Üveges fázis mennyisége [%]
~ 90
Kristályos fázis alkotói
krisztoballit, kvarc SiO_2
oligoklász $(\text{Na,Ca})[(\text{Al,Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a trassz jelentős mennyiségű üvegfázist (~ 90 %) tartalmaz, amit a röntgendiffraktogramon a 18 és 30 $2\theta^\circ$ közötti tartományban látható alapvonal jelentős emelkedése, az ún. „amorf púp” jelenléte bizonyít. A trasszok puccolános aktivitását alapvetően az üveges fázisban lévő reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyisége határozza meg. Az

üveges fázis mellett a trassz kristályos fázisként krisztoballitot (SiO_2), kvarcot (SiO_2), oligoklászt $((\text{Na,Ca})[(\text{Al,Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8])$ és albitot ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) tartalmaz.

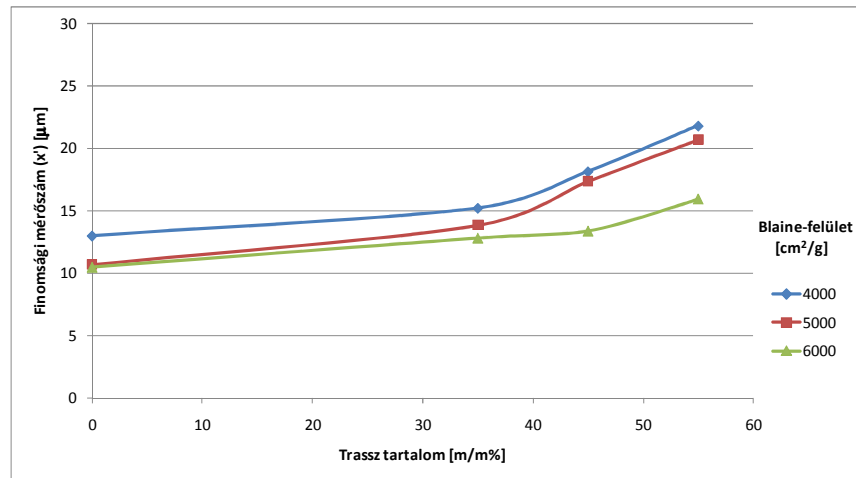
4.5.2. A csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek előállítása és fontosabb tulajdonságai

A különböző trassztartalmú és őrlési finomságú kísérleti cementeket üzemi klinkerből (lásd 4.3.1. fejezet) és Pálházáról származó trasszból laboratóriumi golyósmalomban – 3,5 m/m% SO_3 -nak megfelelő mennyiségű REA-gipsz adagolása mellett – együttőrléssel állítottam elő. A kísérleti cementek összetétele és őrlési finomsága (Blaine-felület) a 25. táblázatban látható.

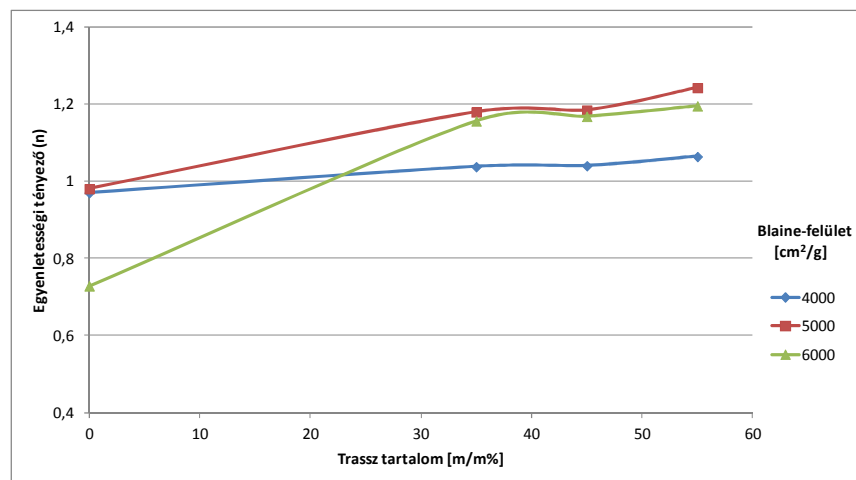
A kísérleti cementek vizsgálatainak (finomsági jellemzők, vízigény, nyomószilárdság) eredményeit az 55-63. ábrák illusztrálják, a részletes vizsgálati eredményeket és a nyomószilárdsági osztályokhoz tartozó határértékeket (a nyomószilárdsági diagramokon piros vízszintes vonallal jelölve) a Függelék tartalmazza.

25. táblázat: A különböző trassztartalmú kísérleti cementek összetétele és őrlési finomsága (Blaine-felülete)

Cement		
összetétele [m/m %]		Blaine-felülete [cm ² /g]
Klinker	Trassz	
100	0	4000 5000 6000
65	35	
55	45	
45	55	



55. ábra: A trassztartalmú cementek finomsági mérőszámának (x') változása együttőrléskor a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében

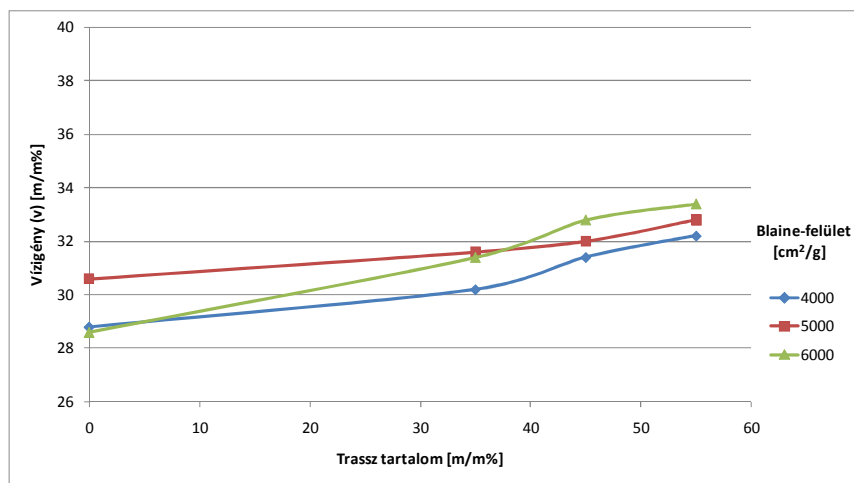


56. ábra: A trassztartalmú cementek egyenletességi tényezőjének (n) változása együttőrléskor a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében

Az 55-56. ábrákon látható vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy trassztartalmú cementek együttőrléssel történő előállításakor:

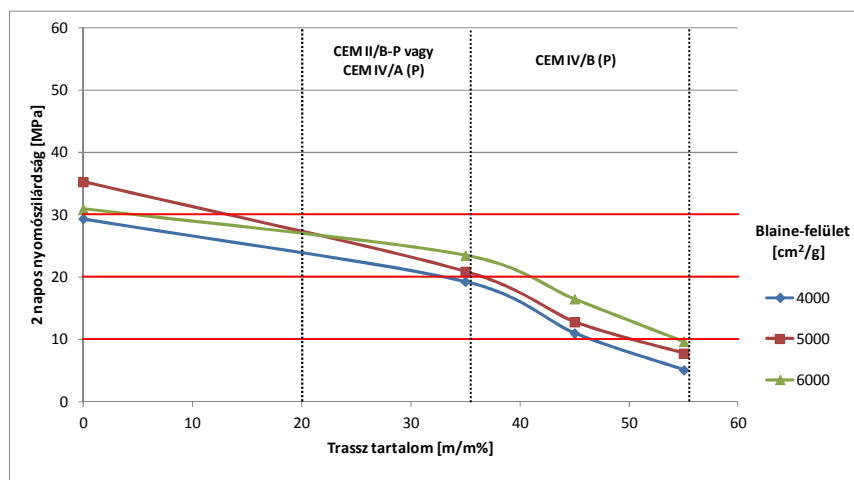
- a finomsági mérőszám (x') a trassz tartalom növekedésével – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – növekedett, de 6000 cm²/g Blaine-felületnél a növekedés kisebb mértékű, mint 5000 és 4000 cm²/g Blaine-felületnél;

- a trassz mennyiségének növekedésével 4000 cm²/g Blaine-felületnél az egyenletességi tényező (n) értéke csak kismértékben növekedett; ennél nagyobb őrlésfinomságoknál (Blaine-felület) > 35 m/m% trassz tartalom felett az egyenletességi tényező (n) értéke gyakorlatilag azonos mértékben növekedett.

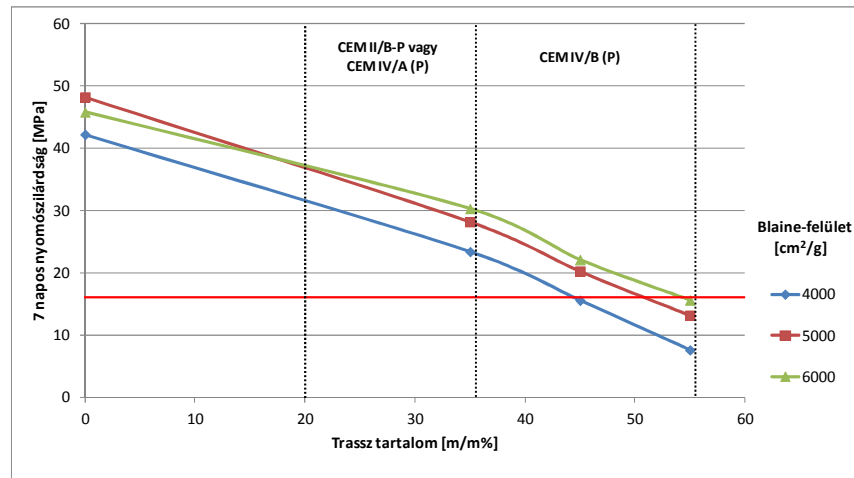


57. ábra: A trassztartalmú cementek vízigényének (v) változása a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében

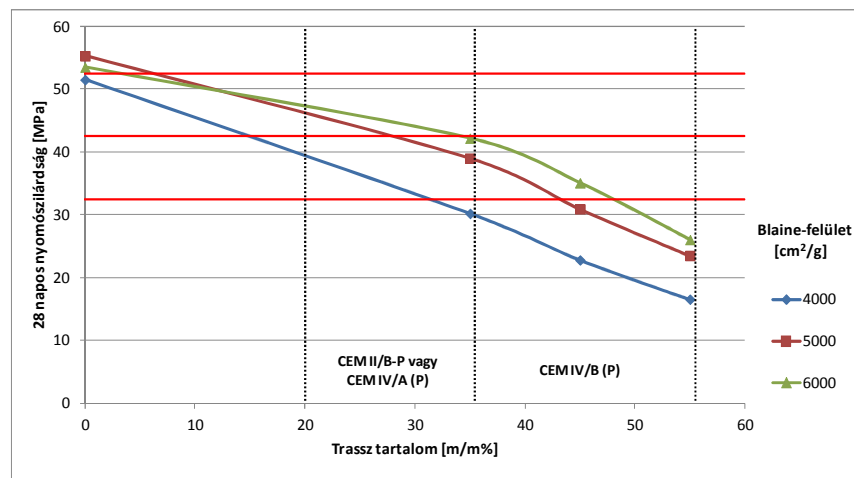
Az 57. ábrán látható vizsgálati eredmények szerint a trassz mennyiségének növekedésével a cement vízigénye (v) – valamennyi őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – növekedett.



58. ábra: A trassztartalmú cementek 2 napos nyomószilárdságának változása a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében



59. ábra: A trassztartalmú cementek 7 napos nyomószilárdságának változása a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében



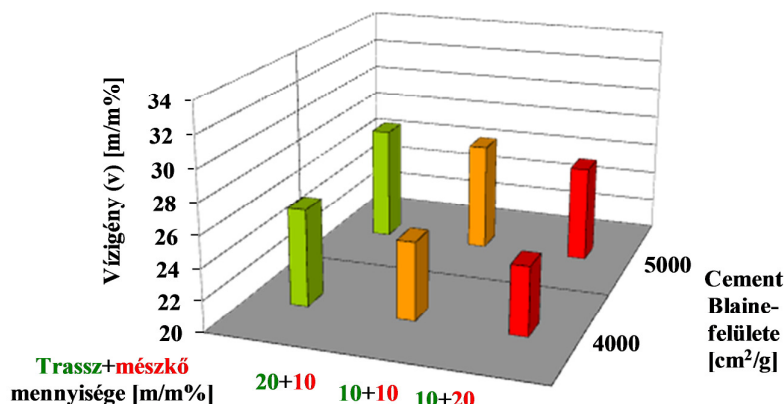
60. ábra: A trassztartalmú cementek 28 napos nyomószilárdságának változása a trassz tartalom és a Blaine-felület függvényében

Az együttőrléssel előállított trassztartalmú cementek 58-60. ábrákon látható vizsgálati eredményeiből megállapítható, hogy:

- az őrlési finomság (Blaine-felület) növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált trassz tartalom mellett – növekedett;
- a trassz tartalom növekedésével a cement nyomószilárdsága (2, 7 és 28 napos egyaránt) – valamennyi vizsgált őrlési finomság (Blaine-felület) mellett – csökkent;

- az 52,5 N és a 42,5 N szilárdsági osztályú cementekre vonatkozó követelményeket egyik vizsgált trassztartalmú cement sem elégítette ki;
- a 32,5 N szilárdsági osztályú cementre vonatkozó követelményeket a 45 m/m% trasszot tartalmazó cement 6000 cm²/g Blaine-felületre, a 35 m/m% trasszot tartalmazó cementek pedig 5000 cm²/g Blaine-felületre történő őrléskor elégítették ki.

Az e kísérletsorozat keretében végzett újabb vizsgálatok igazolták azt a korábbi megállapítást [49], hogy a *csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek vízigényét* megfelelő mennyiségű *mész*ő adagolásával csökkenteni lehet (61. ábra). Ez a kedvező hatás a mésző már említett ún. „térkitöltő hatásával” hozható összefüggésbe, ami a beton bedolgozhatósága szempontjából előnyös.



61. ábra: A cement vízigényének változása a trassz + mésző mennyiségének és a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) függvényében

A trassz és a különböző mennyiségű trasszot tartalmazó cementek színmérése alapján meghatározott világossági tényező alakulása a 62. ábrán látható.



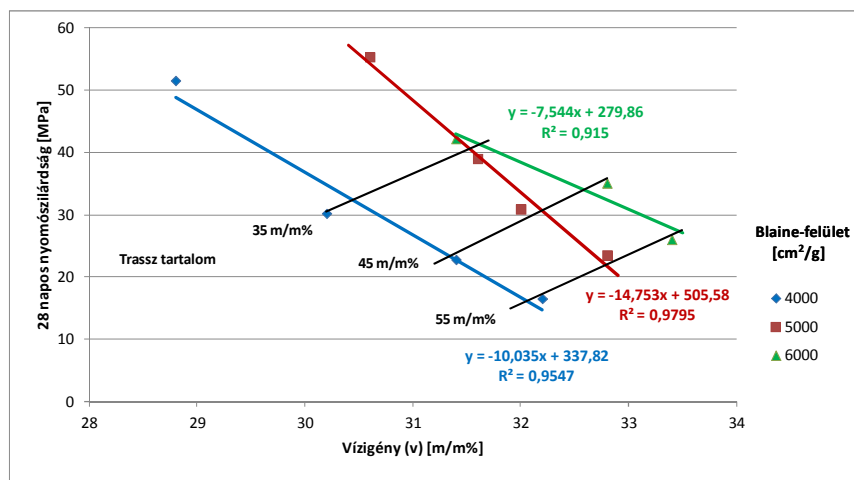
62. ábra: A fehér etalon, a trassz, valamint a különböző mennyiségű trasszot tartalmazó cementek világossági tényezője (L^*)

A vizsgálati eredmények szerint a trasszot tartalmazó cementek világosabb színűek, mint a portlandcementek.

A trasszot tartalmazó – együttőrléssel előállított – kísérleti cementek vizsgálati eredményeit összegezve megállapítható, hogy:

- a trassz adagolása a cement finomsági jellemzőiben a filterpernye adagolásához hasonló változásokat idézett elő, a változások mértéke azonban eltérő volt;
- a trassz a cement vízigényét – a cement minden őrlési finomságánál (Blaine-felület) – növeli és ez a hatás a trassz mennyiségének növelésével általában nő;
- trassz adagolásával – a cement őrlési finomságának (Blaine-felület) növelésével is – csak a legkisebb szilárdsági osztály (32,5 N) követelményeit kielégítő trassztartalmú cementeket sikerült előállítani;
- a trasszot tartalmazó cementek világosabb színűek, mint a portlandcementek, így nagyobb fényvisszaverő képességgel rendelkeznek.

A vizsgálati eredmények alapján olyan nomogram szerkeszthető, melynek felhasználásával az előírt szilárdsági követelményeket kielégítő trassztartalmú cementek összetétele és őrlési finomsága tervezhető, valamint vízigénye is szabályozható (63. ábra.)

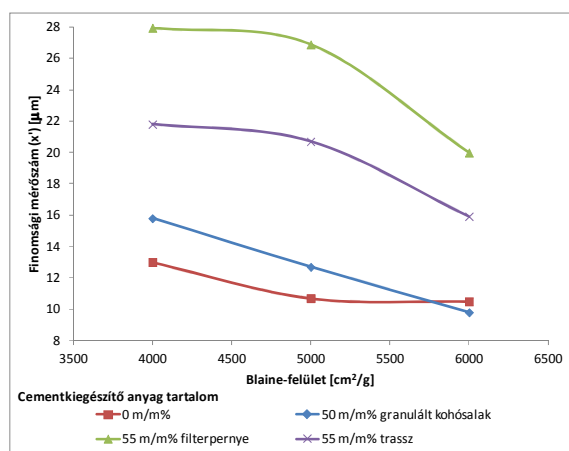


63. ábra: A trassztartalmú cementek cementkiegészítő anyag tartalma, őrlési finomsága (Blaine-felület) és vízigénye (v), valamint 28 napos nyomószilárdsága közötti összefüggések

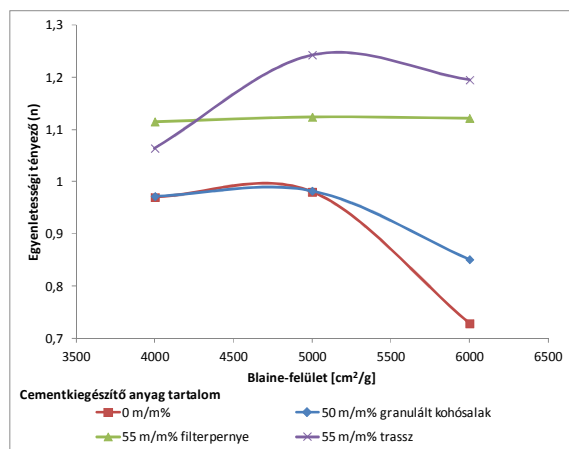
5. A cementkiegészítő anyagok összehasonlító értékelése

Az egyes cementkiegészítő anyagoknak – granulált kohósalak, szénerőműi filterpernye, természetes puccolán (trassz) – az együttörléssel előállított, csökkentett klinkerhányadú cementek fontosabb tulajdonságaira (szemcseméret-eloszlás, vízigény, 28 napos nyomószilárdság) gyakorolt hatásának további vizsgálata céljából elvégeztem a különböző mennyiségű cementkiegészítő anyagot tartalmazó, különböző örlési finomságú cementek, ill. az azokból készült megszilárdult próbatestek vizsgálati eredményeinek összehasonlító értékelését.

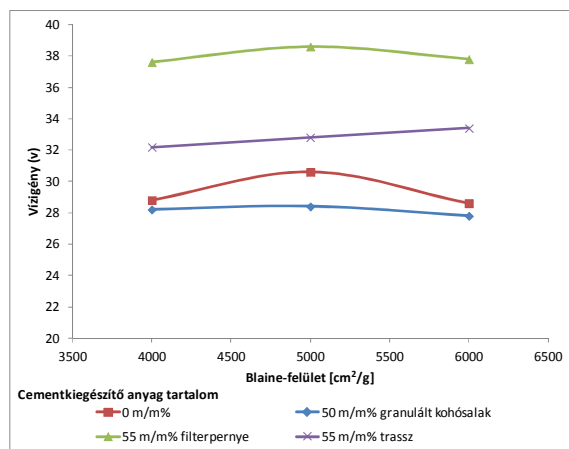
A klinker és a megközelítőleg azonos mennyiségű, különböző cementkiegészítő anyagok (50 m/m% granulált kohósalak, 55 m/m% filterpernye, 55 m/m% trassz) együttörlésével előállított, eltérő örlési finomságú (Blaine-felület) kísérleti cementek finomsági mérőszámának változása a 64. ábrán, egyenletességi tényezőjének (n) változása a 65. ábrán, vízigényének (v) változása pedig a 66. ábrán látható.



64. ábra: A cement finomsági mérőszámának (x') változása az örlési finomság (Blaine-felület) függvényében a cementkiegészítő anyagok és klinker együttörlésekor



65. ábra: A cement egyenletességi tényezőjének (n) változása az őrlési finomság (Blaine-felület) függvényében a cementkiegészítő anyagok és klinker együttőrlésekor



66. ábra: A cement vízigényének (v) változása az őrlési finomság (Blaine-felület) függvényében a cementkiegészítő anyagok és klinker együttőrlésekor

Fentiekből megállapítható, hogy:

- a klinker és a cementkiegészítő anyagok együttőrlésekor az őrlési finomság (Blaine-felület) növelésével a finomsági mérőszám (x') minden esetben csökken, még a finomabb – 5000 és 6000 cm^2/g közötti – őrlési tartományban is;
- együttőrléskor a cementkiegészítő anyagok a cement egyenletességi tényezőjét (n) eltérően befolyásolják, mégpedig a granulált kohósalak $\sim 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine-felületig gyakorlatilag nem befolyásolja, további őrléskor kissé csökkenti. A filterpernye együttőrlésekor minden őrlésfinomságnál jelentősen megnöveli a cement egyenletességi

tényezőjét (n), míg a trassz hatása a finomabb – 5000 és 6000 cm²/g közötti – őrlési tartományban jelentősebb;

- együttőrléskor a cementkiegészítő anyagok a cement vízigényét is befolyásolják, hatásuk azonban az őrlési finomság (Blaine-felület) növelésével nem változik számottevően.

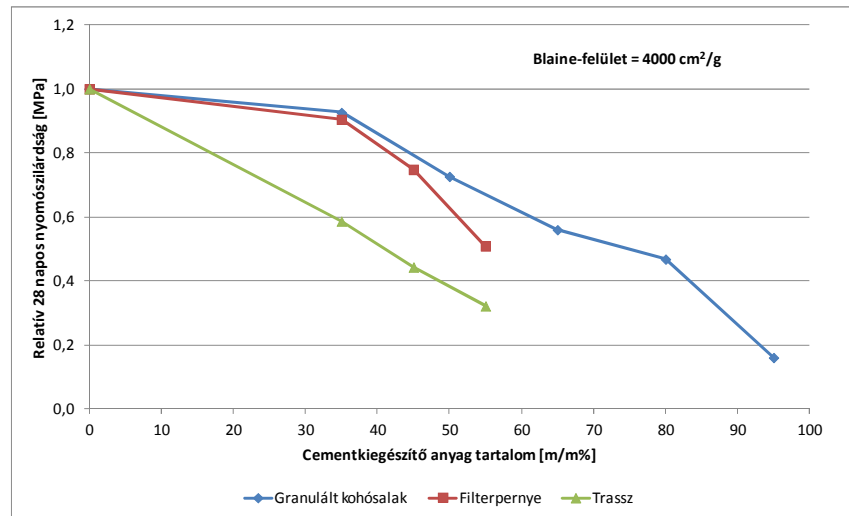
Az egyes cementkiegészítő anyagoknak a kísérleti cementek nyomószilárdságára gyakorolt hatását a relatív nyomószilárdság (lásd Függelék) alapján értékeltem, melyet az egyes őrlési finomságokra (Blaine-felület) az alábbi képlettel számítottam:

$$\sigma_{\text{rel}} = \sigma_C / \sigma_0 \quad (3)$$

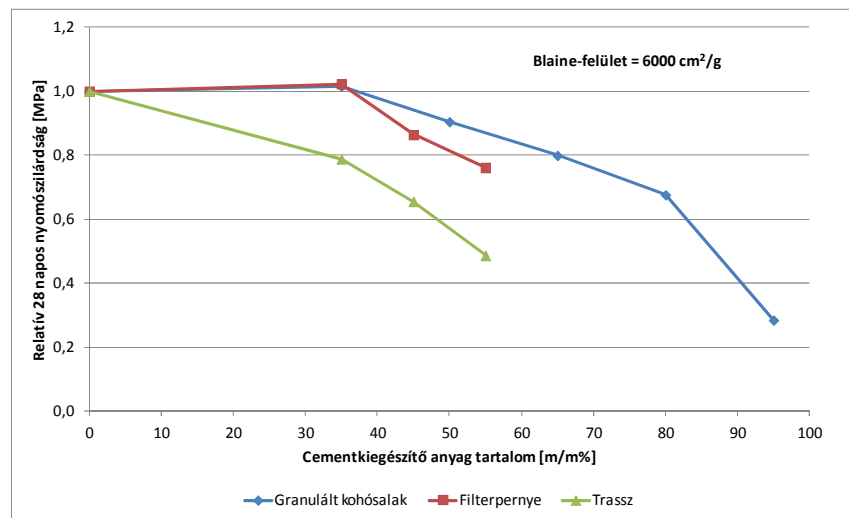
ahol:

- σ_{rel} – a kísérleti cement adott korosztályra és őrlési finomságra (Blaine-felület) vonatkozó relatív nyomószilárdsága;
- σ_C – a C mennyiségű cementkiegészítő anyagot tartalmazó kísérleti cement adott korosztályra és őrlési finomságra (Blaine-felület) vonatkozó nyomószilárdsága;
- σ_0 – a cementkiegészítő anyagot nem tartalmazó kísérleti cement adott korosztályra és őrlési finomságra (Blaine-felület) vonatkozó nyomószilárdsága.

A klinker és a különböző cementkiegészítő anyagok (granulált kohósalak, filterpernye, trassz) együttőrlésével előállított, eltérő őrlési finomságú (4000 és 6000 cm²/g Blaine-felület) kísérleti cementek 28 napos relatív nyomószilárdságának alakulása a 67-68. ábrákon láthatók.



67. ábra: A 4000 cm²/g Blaine-felületű cementek relatív 28 napos nyomószilárdságának változása a cementkiegészítő anyag tartalom függvényében



68. ábra: A 6000 cm²/g Blaine-felületű cementek relatív 28 napos nyomószilárdságának változása a cementkiegészítő anyag tartalom függvényében

Megállapítható, hogy a cement nyomószilárdságát legnagyobb mértékben a trassz, legkevésbé a granulált kohósalak csökkenti, a filterpernye pedig a kettő között helyezkedik el. A granulált kohósalak és a filterpernye 35 m/m% tartalomig alig csökkenti a nyomószilárdságot, ezzel szemben már kis mennyiségű trassz adagolása is a nyomószilárdság drasztikusabb csökkenésével jár.

Ennek magyarázata a cementkiegészítő anyagok eltérő aktivitása, ami a nagymennyiségű cementkiegészítő anyagot tartalmazó, nagyobb őrlési finomságú cementek előállításánál történő felhasználás esetén inkább jellemezhető az aktivitási jelzőszámokkal, mint a szilárdsági hatásfokkal (26. táblázat).

26. táblázat: Cementkiegészítő anyagok aktivitási jelzőszámai

Cementkiegészítő anyag	Aktivitási index		Szilárdsági hatásfok (H)
	I _a DIN	I _a ASTM	
Dunaújvárosi granulált kohósalak	1,59	1,26	0,91
Filterpernye	0,90	0,38	0,84
Trassz	0,64	0,17	0,82

6. Összefoglalás

A szakirodalmi összegzés alapján megállapítható, hogy a klinkerek őrlhetőségére vonatkozó műszaki szabályozások jelenleg nem állnak rendelkezésre. Ezért mindenképpen előnyös lenne az általam ismertetett, széles körben elterjedt vizsgálati módszerek, ill. elfogadott őrlhetőségi jelzőszámok használata a klinkerek őrlhetőségének jellemzésére. A klinker őrlhetősége és az azt befolyásoló paraméterek közötti összefüggéseket az egyes cementgyárak előállítási technológiáját érintő változások tükrében, folyamatosan kell vizsgálni, ill. tanulmányozni.

A cementek őrlésfinomsága (fajlagos felülete és szemcseméret-eloszlása) és nyomószilárdsága között korábban megállapított összefüggések a kiegészítőanyag mentes portlandcementekre vonatkoznak. Ugyanakkor a jelenleg érvényben lévő európai cement termékszabvány elvben számos lehetőséget kínál a *csökkentett klinkerhányadú cementek* összetételére vonatkozóan, azonban nem nyújt egyértelmű támpontot az ésszerű összetétel kiválasztásához, s így a *csökkentett klinkerhányadú cementek összetételére vonatkozóan nincsenek általános érvényű szabályok*. Hazai vonatkozásban a többkomponensű cementekkel kapcsolatos összefüggéseket általában csak kis cementkiegészítő anyag tartalomra és hagyományos őrlésfinomságra vonatkozóan állapították meg.

Fentiekkel összefüggésben az Értekezés fő célkitűzéseinek megfelelően az alábbi fontosabb megállapítások emelhetők ki:

- A hazai cementgyárak által az 1997-2010. között gyártott üzemi klinkerek őrlhetőségének Zeisel- és Bond-féle módszerrel végzett vizsgálata, ill. a Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_i) és a Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékek matematikai-statisztikai feldolgozása alapján a klinkerek *Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőségének” (W_i) eloszlása normális eloszlást, Bond-féle „munkaindexének” (W_i) eloszlása pedig lognormális eloszlást követ, mely eloszlások statisztikai jellemzőit felhasználva kidolgoztam a klinkerek őrlhetőségének minősítési osztályait.*
- A különböző *őrlhetőségi* osztályba tartozó üzemi klinkerek jellegzetes szövetszerkezettel rendelkeznek, melynek alakulását a *gyártástechnológiai paraméterek* – nyersliszt összetétele és őrlési finomsága, klinkerégetés és -hűtés intenzitása mellett, a tüzelőanyag fajtája, a nyomelemek jelenléte és mennyisége – határozzák meg. A tüzelőanyaggal és/vagy alternatív nyersanyagokkal bevitt egyes *mellék- és nyomelemek*

kedvező hatást gyakorolnak a klinkerfázisok szerkezetére, ill. *keményiségére*, így a klinker *őrölhetőségére* is.

- A Zeisel-féle „*fajlagos őrölhetőség*” (W_f) értékét elsősorban a *klinker mikroszerkezete* – a klinkerásványok mennyisége, állapota – befolyásolja és így egyben *anyagjellemzőnek* is tekinthető, míg a Bond-féle „*munkaindex*” (W_i) értékének alakulásában sokkal inkább a *klinker makroszerkezete* – porozitása, repedezettsége – játszik meghatározó szerepet.
- A csökkentett klinkerhányadú cementek együttőrléssel történő előállításakor a cementkiegészítő anyagok befolyásolják a cement *szemcseméret-eloszlásának* – finomsági mérőszámának (x') és egyenletességi tényezőjének (n) – valamint *vízigényének* (v) alakulását: mindhárom tényező vonatkozásában a kohósalak adagolásával előállított cement viselkedése csaknem azonos, ezzel szemben a pernye és a trassz adagolásával előállított cementeké alapvetően eltér a cementkiegészítő anyagot nem tartalmazó cement viselkedésétől.
- A csökkentett klinkerhányadú cementek *nyomószilárdsága* a cementkiegészítő anyag mennyiségének növelésével szignifikánsan csökken, ami a cementkiegészítő anyag mennyiségének növeléséből eredő *szilárdságcsökkenés* azonban minden esetben az *őrlési finomság növelésével* – a cementkiegészítő anyagra jellemző határok között – *ellensúlyozható*.
- A különböző cementkiegészítő anyagok eltérően befolyásolják a csökkentett klinkerhányadú cementek szemcseméret-eloszlását és ezáltal a cement különböző minőségi jellemzőinek alakulásában játszanak meghatározó szerepet. A granulált kohósalak elsősorban a cement szemcseméret-eloszlásának finomsági mérőszámát (x') és nyomószilárdságát, míg az erőműi filterpernye és a trassz a cement szemcseméret-eloszlásának egyenletességi tényezőjét (n) és vízigényét (v) befolyásolja.
- A vonatkozó cement termékszabványban szereplő minőségi jellemzők nem elegendők a granulált kohósalakok minőségének megítéléséhez. A granulált kohósalakra, mint cementkiegészítő anyagra (EN 197-1) vonatkozó követelmények (üveges és kristályos fázisok mennyisége, a CaO, MgO és SiO₂ mennyisége) alapján nem lehet egyértelmű következtetést levonni a granulált kohósalak hidraulikus aktivitására (szilárdsági határfok) vonatkozóan. A granulált kohósalakok *hidraulikus aktivitásának* jellemzésénél, ill. cementkiegészítő anyagként történő felhasználhatóságának

megállapításánál azok *modulusokkal* (M_a , M_b) és *aktivitási indexekkel* (I_a DIN, I_a ASTM) jellemezhető *összetételét* is figyelembe kell venni.

- Határozott összefüggés volt kimutatható a filterpernyék és a különböző mennyiségű filterpernyét tartalmazó cementek *permeabilitásos módszerrel meghatározott Blaine-felülete, finomsági mérőszáma (x') és számított fajlagos felülete* között. A filterpernye és azt különböző mennyiségben tartalmazó cementek *finomságáról, ill. fajlagos felületéről* hitelesebb információt kapunk, ha ezen értéket a szemcseösszetételből, ill. a *szemcseméret-eloszlásból hatványfüggvényes közelítéssel számítjuk (számított fajlagos felület)*.
- Bizonyítást nyert *a külön-, ill. kombinált örlési eljárás előnye a csökkentett klinkerhányadú, filterpernye-tartalmú cementek előállításánál. A filterpernye puccolános aktivitásának – és így a pernyetartalmú cementek szilárdságának növeléséhez – elegendő csak a filterpernye durva frakcióit megőrizni.* A csökkentett klinkerhányadú, pernyetartalmú cementek üzemi körülmények között történő előállításánál ez olyan módon valósítható meg, hogy a filterpernyét a szélosztályozóba adagoljuk, majd, a leválasztott durva frakciót a cementmalomba vezetjük, a „finom” frakciót pedig közvetlenül a cementhez adagoljuk.
- *A trassztartalmú cementek legfontosabb előnye, hogy általában világosabb színűek, mint a portlandcementek, valamint gyakorlati tapasztalatok alapján jól színezhetőek így előnyösen alkalmazhatók színezett térkövek, ill. látszóbetonok készítéséhez.* Emellett a trassz- és a granulált kohósalak-tartalmú cementek világosabb színüknél fogva közvetett módon is hozzájárulnak a globális felmelegedés csökkentéséhez.

A vizsgálati eredményekből olyan általános érvényű következtetés vonható le, hogy *megfelelő minőségű klinkerhez megfelelő minőségű, mennyiségű és finomságú cementkiegészítő anyag adagolásával, valamint a cement örlési finomságának megfelelő beállításával a szabványos szilárdsági követelményeket kielégítő és előnyös alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkező csökkentett klinkerhányadú cementek előállíthatók.*

Fenti megállapításokat, ill. következtetéseket a 2006-2008. években a *Holcim Hungária Zrt. Hejőcsabai Cementgyárában végzett üzemi kísérletek* tapasztalatai [CK-123/2006 sz. „Klinkertakarékos, környezetbarát cement előállítását elősegítő örléstechnikai kutatások” c. Innovációs kutatási jelentés], valamint a 2007. évtől – a *hazai Cementipari Társaságok közös*

megbízásából végzett és – jelenleg is folyamatban lévő CK-4/2007-2013 sz. „A nagy mennyiségű, egy vagy több cementkiegészítő anyagot tartalmazó hazai kompozit-portland- és kompozitcementek teljesítőképességének és azt befolyásoló minőségi és technológiai paraméterek vizsgálata” c. kutatási téma keretében végzett kísérleteim eredményei is teljes mértékben igazolják.

Mivel a *Duna-Dráva Cement Kft. Beremendi Gyárában* 2007-2009. között egy átfogó fejlesztési program keretében a teljes klinkergyártó technológiai sort modernizálták, így nagy érdeklődés mutatkozott a cementgyár részéről az új gyártósoron *előállított klinkerek komplex – kémiai-ásványi összetétel, szövetszerkezet, őrlőhetőség – vizsgálata* iránt. Ezen – *jelenleg is folyamatban lévő – kutatás* során 1996-ig visszamenően elvégeztem, ill. elvégzem a klinkerek őrlőhetőségi vizsgálati eredményeinek feldolgozását, ill. értékelését különös tekintettel a Beremendi Gyárban végrehajtott egyes technológiai változtatásokra.

További kutatásaim során tervezem a *különőrléssel előállított csökkentett klinkerhányadú cementek* összetétele, őrlési finomsága és minősége közötti általános érvényű összefüggések vizsgálatát is. Kutatásaim ilyen irányú folytatásának aktualitását az adja, hogy:

- egyrészt a mérnöki építményeknek és így az előállításukhoz felhasznált cementeknek is egyre speciálisabb követelményeknek kell megfelelni, ami az jelenti, hogy a cementgyártóknak egyre gyakrabban kell majd az *egyedi igényeknek megfelelő összetételű, piacorientált cementeket* előállítani, amire a *különőrlési+keverési technológia* alkalmasabb;
- másrészt 2011-ben megkezdte működését a *Lafarge Cement Magyarország Kft. Királyegyházi Gyára*, ahol *adottak a különőrlési+keverési technológia megvalósításának műszaki feltételei*, azonban *e technológia bevezetése számos laboratóriumi és üzemi kísérlet elvégzését és értékelését igényli.*

7. Summary

Based on the summary of literature it can be stated that this days there are no technical regulations concerning to the *grindability of clinkers*. So the application of widely used test methods and accepted grindability indexes, delineated by me, would be advantageous to characterize the grindability of clinkers.

Earlier relationships between the grinding fineness (specific surface area and particle size distribution) and compressive strength of cements had been related to portlandcements without additives. Although the currently valid European cement standard offers numerous principle possibility regarding the composition of cements with reduced clinker content, however there are no universally valid rules. In Hungary the relationships concerning the multicomponent cements were stated to low content of cement additives and low grinding fineness.

In context with above the following statements can be emphasized:

- Based on the grindability tests of Hungarian industrial clinkers, produced in 1997-2010, and the mathematical statistical processing of the Zeisel 'specific grindability' (W_t) and Bond 'work index' (W_i) of clinkers can be stated that the distribution of the values of *Zeisel 'specific grindability' (W_t)* is a *normal distribution*; the distribution of the values of *Bond 'work index' (W_i)* is a *lognormal distribution*. Based on the characteristic values of these distributions I have determined the *classification categories of the grindability of clinkers*.
- Industrial clinkers belonging to different grindability classes have charactereristic texture that are influenced by the process engineering parameters – composition and fineness of raw meal, intensity of clinker burning and cooling, type of fuel and the presence of trace elements – of the clinker production. The *secondary and trace elements* taken into the clinker with the fuels and/or alternative raw materials have a *favourable effect* on the clinker phases and in this way on the *hardness and grindability of clinker*.
- *Zeisel 'specific grindability' (W_t)* is mainly influenced by the *microstucture* of clinker (amount and state of clinker minerals), so it can be regarded as a material parameter, but in the formation of *Bond 'work index' (W_i)* the *macrostructure* of clinker (porosity, cracks) plays an important role.

- In the case of usage of *co-grinding* to produce cements with reduced clinker content the cement additives influence the particle size distribution – fineness number (x') and uniformity coefficient (n) – and water demand (v) of cement.
- The compressive strength of cements with reduced clinker content significantly decreases if the amount of cement additive increases, however this strength reduction can be *compensated by the increasing of grinding fineness*.
- Different cement additives have different influences on the particle size distribution of cements with reduced clinker content and hereby they play an effective role in the formation of different quality parameters of the cement. Granulated blast furnace slag primarily influences the fineness number (x') of particle size distribution and the compressive strength of the cement; fly ash and trass influence the uniformity coefficient (n) and the water demand of the cement.
- Quality parameters specified in the actual cement standard (EN 197-1) are not sufficient to appreciate the quality of the granulated blast furnace slag. Based on these parameters of granulated blast furnace slag as a cement additive we cannot conclude the *hydraulic activity (strength efficiency) of granulated blast furnace slag*. The *modulus and activity indexes* of granulated blast furnace slag have to be taken into account to estimate the usability of granulated blast furnace slag as a cement additive.
- Well declared relationship can be stated among the *Blaine specific surface area* determined by permeability method, *fineness number (x')* and the *calculated specific surface area* of fly ashes and cements containing different amount of fly ash.
- In the case of production of cements containing high amount of fly ash the benefit of *combined grinding process* is demonstrated. Grinding *only the coarse fraction* of fly ash is sufficient to increase the pozzolanic activity of fly ash and the strength of the cements containing fly ash.
- The most important benefit of cements containing trass is those bright colour, as well as they can be coloured easily according to practical experiences, so applicable to production of coloured pavements and sight concretes. Moreover the cements containing trass or granulated blast furnace slag can *contribute to the reduction of global warming in an indirect way*.

Irodalomjegyzék

- [1] Dolezsai Károly – Pauka Imre: Cementgyártás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1964
- [2] Bereczky Endre: A cement kötése és szilárdulása. Cementipari kézikönyv (szerkesztő: Talabér József) pp. 237-288, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966
- [3] Tamás Ferenc: A cementhidratáció. Szilikátipari kézikönyv (főszerkesztő: Tamás Ferenc) pp. 318-323, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1982
- [4] Riesz Lajos: Cement- és mészggyártási kézikönyv. Építésügyi Tájékoztatói Központ, Budapest 1989
- [5] H.F.W. Taylor: Cement Chemistry (2nd edition). Thomas Telford Publishing, London 1997
- [6] J. Bensted: Hydration of Portland Cement. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing (2nd edition) (Editor: S.N. Gosh) 31-86 Tech Books International, New Delhi, 2002
- [7] Zhang, Y.M., Napier-Munn, T.J.: Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on portland cement strength. Powder Technology 83 (1995) pp. 245-252
- [8] Opoczky Ludmilla: Tudományos kiadvány: A CEMKUT Kft. fontosabb kutatási-vizsgálati eredményeinek összefoglalása 1991-2005. CEMKUT Kft., Budapest 2006
- [9] Opoczky Ludmilla: „A HOLCIM Hungária Zrt. Hejőcsabai Cementgyárban klinkertakarékos, környezetbarát cement előállítását elősegítő örléstechnikai kutatások” c. Tanulmány, 2007-2008. (készült a Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Eljárástechnikai Tanszék megbízásából)
- [10] Opoczky Ludmilla: A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai. ”Tiszta környezetünkért” Szénerőműi pernyék hasznosításával tudományos konferencián elhangzott előadás, A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 55. kötet, (2001) p. 97-106, Egyetemi Kiadó, Miskolc 2001

- [11] Beke, B.: A cementipar néhány őrlési kérdéséről. Tudományos közlemények 33, Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (1969) Budapest
- [12] Beke, B.: A finomőrlés folyamata (Kézirat). Budapesti Műszaki Egyetem Továbbképző Intézete, Budapest (1975)
- [13] Opoczky Ludmilla: Cementőrlési folyamatok tanulmányozása és intenzifikálása felületaktív anyagok alkalmazásával. Kandidátusi értekezés, Budapest 1968
- [14] Opoczky, L. – Wojnárovitsné, H.I.: Klinkerőrlemény szemcséinek morfológiája és összetétele. Építőanyag XXXV. (1983) 7. szám pp. 241-245
- [15] George R. Gouda: Effect of Clinker Composition on Grindability. Cement and Concrete Research, Vol. 9, pp. 209-218, 1979
- [16] B. Scheubel – H.J. Balzer: Mikroskopische Untersuchungen an Zementklinker mit Hilfe der Linearanalyse zur Bestimmung der Klinkermahlbarkeit. Zement-Kalk-Gips 36 (1983) No. 11.
- [17] I. Odler – H. Zhang: Möglichkeiten der Produktion eines besonders leicht mahlbaren Portlandzementklinkers. ZKG International – Nr. 1/1997 (50. Jahrgang) pp. 36-43
- [18] G. Unland – K. Meltke – O. Popov – F. Silbermann: Assessment of the grindability of cement clinker. Part 2, Cement International 2/2003 Vol. 1, pp. 54-63
- [19] Hills, L.M.: Clinker Microstructure and Grindability: Updated Literature Review Research & Development Information, PCA R&D Serial No. 2967 (2007)
- [20] G.E. Troxell – H.E. Davis – J.W. Kelly: Composition and Properties of Concrete. (2nd edition), McGraw-Hill, New York (1968)
- [21] Beke, B.: A cementőrlés egyes kérdéseiről. Építőanyag (1965) 1. szám pp. 7-11
- [22] Opoczky, L.: A cementklinker "túlőrlése". Építőanyag XIX. (1967) 4. szám pp. 121-125
- [23] Beke, B.: A cementipar őrlőberendezéseinek helyzete és perspektívája. Tudományos Közlemények 54, Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (1977) Budapest

- [24] Beke, B.: Őrlőberendezések több osztályozóval. Tudományos Közlemények 35, Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (1972) Budapest
- [25] Kuhlmann, K. – Ellerbrock, H.G. – Sprung, S.: Particle size distribution and properties of cement: Part 1 – Strength of Portland cement. Zement Kalk Gips, 4/85, 169–178
- [26] M. Révay – F. Illés: Effect of the partial dispersity of the components on the properties of composite mixtures. HUN-Pra-PARTEC Int. Conf. on Practical Aspects of Particle Technology, Proceedings pp. 141-146, Budapest 2001
- [27] Beke, B.: Aprítás és osztályozás (Kézirat). Tankönyvkiadó, Budapest 1971
- [28] Beke, B.: Aprításelmélet. Szilikátkémiai Monográfiák IV., Akadémiai Kiadó, Budapest (1963)
- [29] Beke, B.: Őrlemények szemcseméret-eloszlásának egyenletességi tényezője. Műszaki Tudomány 44 (1971) pp. 83-96
- [30] Juhász, A. Z. - Opoczky, L.: Mechanical Activation of Minerals by Grinding. Akadémiai Kiadó - Ellis Horwood Ltd Publishers. Budapest - Chichester 1990
- [31] Opoczky, L.: Szilikátipari rideg anyagok finomőrlésének folyamata. Tudományos Közlemények 84 Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (1985) Budapest
- [32] Mrákovitsné, T.K. – Verdes, S.: Őrlési problémák nagyszilárdságú cementek előállításánál. Építőanyag XXXVIII. (1986) 9. szám pp. 257-261
- [33] Opoczky, L.: Mahltechnische und Qualitätsfragen bei der Herstellung von Kompositzementen. Zement-Kalk-Gips 46 (1993) Nr.3, S.136-140
- [34] Opoczky, L.: Possibilities for influence the particle size distribution in production of composite cements. Európai Vegyész-mérnöki Aprítási és Osztályozási Munkabizottság Egri ülésén (Comminution Conference) elhangzott előadások különkiadványa. Miskolci Egyetem (1995), pp.1-18
- [35] Opoczky, L.: Grinding technical questions of producing composite cement. Int. J. of Miner. Processing 44-45 (1996) pp. 395-404

- [36] Opoczky L.: A többkomponensű cementek szemcseméret-eloszlása és minősége. Építőanyag 48 (1996) pp. 55-60
- [37] Opoczky, L. – Hilger, M.: Grinding technology and quality of composite cements. Proc. of the 10th Int. Congress on the Chem. of Cement (Göteborg, Sweden) Vol.1. (1997) 1i009 4pp
- [38] Opoczky, L.: Optimális összetételű és minőségű kompozitcementek előállítását megalapozó örlélméleti kutatások. OTKA Zárójelentés (T 014872), Budapest (1998)
- [39] S.P. Pandey: The Particle Size Distribution Analysis: Science & Applications in Cement Technology. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing (Editor: S.N. Gosh) pp. 735-779, Tech Books International, New Delhi 2002
- [40] S. Palm – A. Wolter: Strength development of multi-composite cements with optimized void filling. Cement International 1/2011 Vol. 9, pp. 56-64
- [41] R.K. Dhir: Additional Materials and Allowable Contents in Cement: Permitted Types and Benefits. Euro-Cements, Impact of ENV 197 on Concrete Construction, pp. 57-68 (Editor: R.K. Dhir – M.R. Jones) Proceedings of the National Seminar, University of Dundee 1994
- [42] A.T. Coris: Common Cement Types and Classes (ENV 197-1:1992). Euro-Cements, Impact of ENV 197 on Concrete Construction, pp. 11-21 (Editor: R.K. Dhir – M.R. Jones) Proceedings of the National Seminar, University of Dundee 1994
- [43] Opoczky, L. – Gábel, V.: Tudományos kiadvány: A CEMKUT Kft. fontosabb kutatási-vizsgálati eredményeinek összefoglalása 2006-2008. CEMKUT Kft., Budapest 2009
- [44] Seymour, P. – O’Flynn, D. – O’Connor, C.: GGBS and Reducing Global Warming – The Albedo Effect. World Cement, 12/2009, pp. 46-52
- [45] Detwiler, R.J. – Bhatti, J.I. – Bhattacharja, S.: Supplementary Cementing Materials for Use in Blended Cements. Research and Development Bulletin RD112T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1996
- [46] Matthes, W.: Blast Furnace Slag – User Manual. Blast-Furnace Practice and Slag Quality. Holcim belső információs anyag, 2002

- [47] S.P. Pandey – R.L. Sharma: Mineral Additions in Ordinary Portland Cement. *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing* (Editor: S.N. Gosh) pp. 245-292, Tech Books International, New Delhi 2002
- [48] R. Sersale: Aspects of the Chemistry of Additions. *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing* (Editor: S.N. Gosh) pp. 507-558, Tech Books International, New Delhi 2002
- [49] L. Opoczky – F.D. Tamás: Multicomponent Composite Cements. *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing* (Editor: S.N. Gosh) pp. 559-594, Tech Books International, New Delhi 2002
- [50] Ehrenberg, A.: GBS Potential. *World Cement*, 09/2009, pp. 137-144
- [51] Wassing, W.: Relationship between the chemical reactivity of granulated blast furnace slags and the mortar standard compressive strength of the blastfurnace cements produced from them. *Cement International* 5/2003 Vol. 1, pp. 94-108
- [52] Chen, W.: Hydration of Slag Cement. Theory, Modelling and Application. Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands (2007)
- [53] Singh, N.B. – Middendorf, B.: Chemistry of blended Portland cements. Part 1: Natural pozzolanas, fly ashes and granulated blastfurnace slags. *Cement International*, 4/2008, Vol. 6. pp. 76-88
- [54] Opoczky, L.: Relationships between the strength and particle size distribution of blastfurnace slagcement – Choosing of the Optimal Grinding Technology. *TIZ International Powder 8 Bulk Magazine*, Vol. 117. N 3, 1993, pp. 1-6
- [55] L. Opoczky – S. Verdes – K. Mrákovits Török: Grinding Technology for Producing High Strength Cement of High Slag Content. 1. World Cong. Particle Technology, 6. European Symp. Comminution, Preprints pp. 281-294, Nürnberg 1986
- [56] Opoczky, L. – Verdes, S. – Mrákovitsné, T.K.: Örlési technológia nagyszilárdságú, nagy kohósalaktartalmú cementek előállítására. *Építőanyag*, XXXVIII. évf., 1986. 8. szám

- [57] Opoczky L. – Mrákovits T.K.: Együtt és különőrlés kérdései a kohósalakcement gyártásnál. Építőanyag, XXXII. évf., 1980. 11. szám
- [58] L. Opoczky – S. Verdes – K. Mrákovits Török: Grinding Technology for Producing High Strength Cement of High Slag Content. Powder Technology, 48 (1986) 91-98
- [59] M. Öner: A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement. Cement and Concrete Research 30 (2000) 473-480
- [60] Schaefer, H.U.: Does the method of grinding affect the hydration of ground blastfurnace slag? Cement International 5/2003 Vol. 1, pp. 84-93
- [61] N.B. Singh – B. Middendorf: Chemistry of blended Portland cements. Part 2: silica fume, metakaolin, reactive ash from agricultural wastes, inert materials and non-Portland blended cements. Cement International, 6/2009, Vol. 7. pp. 78-90
- [62] S. Lu – U. Ludwig: Zur Bewertung der Eigenschaften von Steinkohlenflugaschen. Zement-Kalk-Gips – Nr. 7/1989 (42. Jahrgang) pp. 365-370
- [63] Csőke, B., Mucsi, G., Sík, Cs.: Mechanical activation of fly ash and its utilization as individual binding material. XXIV Int. Mineral Processing Cong. 2008, Beijing pp. 3262-3269
- [64] Csőke, B., Mucsi, G., Sík, Cs.: Production and practical application of mechanically activated fly ash-based binding material. VIth Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Jamshedpur, India 2008
- [65] Csőke, B., Mucsi, G., Sík, Cs.: Fly ash based road construction binder. II Int. Conf. on Environmentally Friendly Roads, Warsaw, 2009
- [66] Csőke, B., Mucsi, G., Gál, A., Szabó, M.: Mechanical activation of lignite fly ash and brown coal fly ash and their use as constituents in binders. Cement International No. 4/2009 Vol. 7, pp. 76-85
- [67] L. Opoczky: Silicate-Chemical Properties of Fly Ashes. Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 3: Recent Advantages in Enhanced Oil and Gas Recovery (Editor: I. Lakatos) pp. 255-262, Akadémiai Kiadó, Budapest 2001

- [68] Opoczky L.: Pernyék szilikátkémiai tulajdonságai. Építőanyag 53. évf. 2001. 4. szám pp. 105-108
- [69] Djuric, M. – Ranogajec, J.: Mathematical Modelling in Cement Technology. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing (Editor: S.N. Gosh) pp. 203-243, Tech Books International, New Delhi 2002
- [70] Nagy I. – Demény P.: A trasszok cementipari felhasználása Magyarországon. Építőanyag 51. évf. 1999. 2. szám pp. 45-48
- [71] Révay M. – Opoczky L.: A HCM Rt. által gyártott trassz- és kompozit portlandcementek néhány jellemző tulajdonsága. Beton VII. évf. 1. szám 1999 pp. 3-7
- [72] G. Moir: Minor Additional Constituents: Permitted Types and Benefits. Euro-Cements, Impact of ENV 197 on Concrete Construction, pp. 37-56 (Editor: R.K. Dhir – M.R. Jones) Proceedings of the National Seminar, University of Dundee 1994
- [73] Opoczky, L.: Verlauf der Korngrößenverteilung bei der gemeinsamen Mahlung einer Klinker-Kalkstein-Mischung. Zement-Kalk-Gips 45 (1992) Nr 12, s.648-651
- [74] J.D. Matthews: Performance of Limestone Filler Cement Concrete: Permitted Types and Benefits. Euro-Cements, Impact of ENV 197 on Concrete Construction, pp. 113-147 (Editor: R.K. Dhir – M.R. Jones) Proceedings of the National Seminar, University of Dundee 1994
- [75] Vaupel. H.: Röntgendiffraktometrische Bestimmung des Glasanteils in Hüttenzementen. Zement-Kalk-Gips International, Vol. 55, No. 6/2002, pp. 96-101
- [76] Zeisel, H. G.: Schriftenreihe der Zementindustrie, VDZ e.v., Düsseldorf. Heft 14 (1953) pp. 51
- [77] Bond, F. C.: Brit. Chem. Engng. 6 (1961) pp. 378; Aufbereitungstechnik 9 (1968) pp. 574
- [78] P.A. Alsop: The Cement Plant Operations Handbook (4th edition) Tradeship Publications Ltd, Surrey 2005

- [79] Mrákovicsné Török Katalin: Őrlhetőségvizsgálati módszerek. SZIKKTI Tudományos Közlemények, Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (SZIKKTI), Budapest (1983)
- [80] Bóhm József – Dr. Schultz György – Dr. Csőke Barnabás – Dr. Tompos Endre: Ásványelőkészítési mérések és laboratóriumi gyakorlatok. Tankönyvkiadó, Budapest (1987)
- [81] Duda, W.H.: Cement-Data-Book. Bauverlag GmbH Wiesbaden and Berlin (1977)
- [82] B. Pitchumani: Particle Size Distribution for Optimum Cement Quality: Measurements and Interpretations. Progress in Cement, Vol. 3: Testing and Quality Control in Cement Industry, (Editor: S.N. Gosh) pp. 247-272, Akademia Books International, New Delhi 1997
- [83] Sas, L.: Effect of coarse quartz and limestone grains on the properties of raw meal, clinker and cement. Proc. of the 10th Int. Cong. on the Chemistry of Cement, Göteborg, Vol.1. (1997) 1i048 8pp
- [84] Sas, L.: A durvaméretű kvarc- és mészkőszemcsék hatása a nyersliszt, a klinker és a cement tulajdonságaira. Építőanyag 49 (1997) pp. 93-98
- [85] Z. Juhász – L. Opoczky: Mechano-Chemistry and Agglomeration. Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 5: Advances in Incremental Petroleum Production (Editor: I. Lakatos) pp. 405-412, Akadémiai Kiadó, Budapest 2003
- [86] Opoczky, L. – Hilger, M. – Hethessy, J. – Charaf, H.: Application of neural networks to the characterisation of grinding technological and quality relations of multi-component cements. 9th European Symposium on Comminution, 603rd Event of the European Federation of Chemical Engineering, 8-10 Sept. 1998 Albi, France, Vol.1. pp.453-450

Referenciák

- Gável Viktória – Opoczky Ludmilla – Sas László: A technológiai paraméterek és a klinker szövetszerkezete, valamint az őrlhetőség közötti összefüggés. *Építőanyag* **52** (2000) pp. 34-39.
- Gável, Viktória – Opoczky, Ludmilla – Sas, László: Knowing clinker microstructure – a possibility to influence grindability through technology. 22nd International Conference on Cement Microscopy (ICM) (2000) Montreal, Quebec pp. 215-225
- Jankó András – Gável Viktória: Kivirágzási jelenségek a beton felületén. *Beton VIII. évf.* (2000) 7-8.sz. pp. 12-14.
- Gável Viktória: A cementminőség szerepe betonadalékszer alkalmazásakor. *Építőanyag* **53** (2001) pp. 115-118.
- Gável Viktória – Hatvani Zoltán: A nagynyomású hengermalom cementipari alkalmazásának lehetőségei. *Építőanyag* **54** (2002) pp. 23-26.
- Révay, M. – Gável, V.: Thaumasite Sulfate Attack at the Concrete Structures of the Ferenc Puskás Stadium in Budapest. First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials, BRE Garston 19-21 June 2002 (CD)
- Opoczky, Ludmilla – Gável, Viktória: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. 10th European Symposium on Comminution, Heidelberg, 2nd-5th September 2002, p. 11 (CD)
- L. Opoczky – V. Gavel: Effect of Certain Trace Elements on Grindability of Cement Clinkers Connected with Use of WA. Focus on Remaining Oil and Gas Reserves, Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 4. Akadémiai Kiadó, Budapest 2002, pp. 295-304
- Opoczky Ludmilla – Gável Viktória: A különőrlés előnyei kompozitcementek előállításánál. *Építőanyag* **55** (2003) pp. 2-7.
- M. Révay – V. Gável: Thaumasite sulphate attack at the concrete structures of the Ferenc Puskás stadium in Budapest. *Cement & Concrete Composites* **25** (2003) 1151-1155
- L. Opoczky – V. Gável: Significance of the particle size distribution of cements with fly ash admixture. PORANAL – 9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, Balatonfüred 2004. szeptember 5-7. (CD)

L. Opoczky – V. Gábel: Effect of Certain Trace Elements on Grindability of Cement Clinkers Connected with Use of WA. *International Journal of Mineral Processing* 74 (2004) S129-S136

Opoczky Ludmilla – Gábel Viktória: A szemcseméret-eloszlás jelentősége pernyeadalékos cementek előállításánál. *Építőanyag* 56 (2004) pp. 130-133.

Opoczky Ludmilla – Gábel Viktória: Egyes nyomelemek hatása a cementklinker őrlhetőségére. *Építőanyag* 57 (2005) pp. 5-10.

Gábel Viktória – Valtinyi Dániel: Cement – Beton Zsebkönyv „A betontechnológia vegyi anyagai” c. fejezet, Duna-Dráva Cement Kft. kiadásában, Vác 2006. január

Gábel, Viktória – Opoczky, Ludmilla – Sas, László: Correlations of grindability, chemical-mineral composition and texture of cement clinker. 11th European Symposium on Comminution, Budapest, 9-12 October 2006 (CD)

Csőke, Barnabás – Mucsi, Gábor – Opoczky, Ludmilla – Gábel, Viktória: Modification of fly ash properties by grinding. 11th European Symposium on Comminution, Budapest, 9-12 October 2006 (CD)

B. Csőke, Dipl.-G. Mucsi, L. Opoczky, V. Gábel: Modifying the hydraulic activity of power station fly ash by grinding. *CEMENT INTERNATIONAL* 06/2007 pp. 86-93

V. Gábel, L. Opoczky, L. Sas: Investigation of the correlations between grindability, texture and production parameters of cement clinkers. *CEMENT INTERNATIONAL* 5/2008 pp. 38-42

Ludmilla Opoczky and Viktória Gábel: Manufacture of Low-Chromate Cements. *World Cement*, February 2009 pp. 50-57

V. Güvel, L. Opoczky, L. Sas: Çimento Klinkerinde Öğütülebilirlik, Yüzen Dokusu ve Üretim Parametreleri Arasındaki Bağının Araştırılması (Investigation of the Correlation Between the Grindability, Texture and Production Parameters of Cement Clinker). *Çimento ve Beton Dünyası* (Cement and Concrete World), January February 2009 pp.62-71

Gábel Viktória – Takács Enikő: Adalékszerek szerepe a betonok tartósságának alakulásában. *Beton* XIX. évf. (2011) 3.sz. pp. 3, 22-24.

Függelék

A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_l) értékeinek becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – az eloszlás típusának meghatározása és az őrlhetőségi osztályok határainak kijelölése

27. táblázat: A Cemkut Kft-ben 1997-2003. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_l) értékei

Cementgyár kódja	A	B	C		D		E		
Klinker típusa	„normál”	„normál”	„normál”	S-54	„normál”	S-54	„normál”	S-54	AcM
Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_l) [kWh/t]									
1997	38,33	40,15	30,15	38,21	31,36	41,04	38,90	40,12	40,56
	40,53	37,49	38,85		39,39	36,19	40,74	35,58	38,34
	39,88	37,13	36,57		36,49	37,85	37,18		
	40,31	36,90	36,16		37,81	38,29	37,38		
	37,32					36,63			
1998	40,57	40,50	38,49	42,58	42,82		44,65	41,81	42,36
	41,63	41,02	38,98		43,15		38,90	38,00	
	36,66	37,60	37,40		37,90				
	36,88	37,11	36,66		38,54				
1999	36,84	37,95	36,42	38,12	36,70	39,62	39,42	41,03	41,06
	39,16	39,05	40,35	39,84	41,40	42,14	42,25	41,63	
	40,04								
2000	39,32	38,49	38,52	37,43	37,04	38,07	37,61	37,67	36,57
	38,76	39,85			37,69		37,72	39,94	
		41,75			39,56		36,99		
					38,46		38,95		
2001	33,60	34,88			32,68		35,15	35,30	
	34,96	36,98			34,49		34,60	34,73	
	33,31								
	36,56								
2002	34,80	39,11			40,21		31,19	33,28	
	33,80	33,23			34,60		34,90	35,09	
	34,20	34,25					39,26	38,82	
	34,55	34,30							
		38,82							
2003	38,71	37,88			37,80		39,11	37,74	
	37,90	37,66			38,09		38,82	39,92	
	39,17						37,90		
	38,20						38,79		
							38,49		

28. táblázat: A Cemkut Kft-ben 2004-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) értékei

Cementgyár kódja	A	B	C		D		E		
Klinker típusa	„normál”	„normál”	„normál”	S-54	„normál”	S-54	„normál”	S-54	AcM
Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) [kWh/t]									
2004	39,88	39,08							
	40,39	39,62							
	40,51								
	39,48								
2005	37,15	36,18							
	35,68	36,71							
	37,10	37,04							
	38,32	37,24							
2006	35,73	35,55							
2007	35,74	34,59							
	35,74	34,99							
	35,15	35,53							
	35,39	35,39							
	36,30	35,34							
		35,47							
2008	36,14	36,88			35,45		38,28	37,19	
	37,99	37,59			37,25		37,94		
		37,19			37,11		37,68		
		37,59			38,28		36,34		
2009		36,65							
		37,82							
		34,39							
		36,01							
		35,15							
		35,12							
2010		37,02							
		37,27							
		39,39							
		37,30							

Nullhipotézis, H_0 : üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) értékei normális eloszlásúak.

29. A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) értékeinek becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – a Microsoft Excel beépített függvényeinek felhasználásával végzett számítások eredményei

Intervallum [kWh/t]	Határok [kWh/t]	Intervallumba eső elemek száma [db]	Gyakoriság	Normalizált eloszlás			Normális eloszlás esetén az intervallumba eső elemek száma [db]
				határai	eloszlás- függvényének értékei	sűrűség- függvényének értékei	
< 29	29	0	0,000	-3,68	0,000	0,000	0,02
29 ... < 30	30	0	0,000	-3,26	0,001	0,000	0,08
30 ... < 31	31	1	0,005	-2,83	0,002	0,002	0,32
31 ... < 32	32	2	0,011	-2,41	0,008	0,006	1,06
32 ... < 33	33	1	0,005	-1,98	0,024	0,016	2,90
33 ... < 34	34	5	0,027	-1,56	0,059	0,036	6,64
34 ... < 35	35	15	0,081	-1,14	0,128	0,069	12,75
35 ... < 36	36	18	0,097	-0,71	0,238	0,110	20,50
36 ... < 37	37	24	0,129	-0,29	0,387	0,148	27,61
37 ... < 38	38	41	0,220	0,14	0,554	0,167	31,14
38 ... < 39	39	29	0,156	0,56	0,712	0,158	29,43
39 ... < 40	40	21	0,113	0,98	0,837	0,125	23,29
40 ... < 41	41	13	0,070	1,41	0,920	0,083	15,44
41 ... < 42	42	9	0,048	1,83	0,967	0,046	8,58
42 ... < 43	43	5	0,027	2,26	0,988	0,021	3,99
43 ... < 44	44	1	0,005	2,68	0,996	0,008	1,55
44 ... < 45	45	1	0,005	3,10	0,999	0,003	0,51
45 ... < 46	46	0	0,000	3,53	1,000	0,001	0,14
46 ... < 47	47	0	0,000	3,95	1,000	0,000	0,03
47 ... < 48	48	0	0,000	4,38	1,000	0,000	0,01
		Σ 186 db					

χ^2 próba értéke: 0,9521

A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” (W_t) értékeinek eloszlása **normális eloszlásúnak** tekinthető.

A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékeinek becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – az eloszlás típusának meghatározása és az örölhetőségi osztályok határainak kijelölése

30. táblázat: A Cemkut Kft-ben 1997-2003. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékei

Cementgyár kódja	A	B	C		D		E		
Klinker típusa	„normál”	„normál”	„normál”	S-54	„normál”	S-54	„normál”	S-54	AcM
Bond-féle „munkaindex” (W_i) [kWh/t]									
1997	13,00	9,80	12,70		15,50	13,90	18,48	15,24	16,36
	14,80	11,50	12,20		13,80	13,80	17,25	15,35	15,58
	14,30	11,30	12,70		13,90	13,20	18,03		
	14,60	17,80	18,50			13,50	17,25		
	11,52					13,00			
1998	13,94	10,48	12,92	19,82	12,81		15,49	16,11	16,89
	13,41	13,37	17,47		16,09		15,95	16,01	17,12
	12,58	13,64	16,58		14,58				
	12,62	13,51	13,95		12,70				
1999	11,05	11,05	15,19	14,92	14,55	14,42	13,45	15,63	14,70
	13,68	15,18	11,07	13,80	11,87	14,16	12,29	11,35	
	12,18								
2000	12,98	11,19	12,73	15,39	11,92	14,63	12,58	12,72	12,84
	12,87	11,54			13,89	14,42	11,83	10,76	
		14,27			14,11		11,68		
							13,40		
2001	12,24	9,64			12,78		12,24	11,41	
	8,89	13,00			10,46		10,43	13,04	
	13,50								
	12,43								
2002	11,60	10,36			11,04		13,75	11,11	
	13,80	20,79			10,76				
	14,17	15,32							
	11,84								
2003	13,92	13,16			11,92		13,45	13,47	
	12,47	12,39			12,21		13,12	12,39	
	13,48						13,58		
	12,90						13,50		
							12,16		

31. táblázat: A Cemkut Kft-ben 2004-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékei

Cementgyár kódja	A	B	C		D		E		
Klinker típusa	„normál”	„normál”	„normál”	S-54	„normál”	S-54	„normál”	S-54	AcM
Bond-féle „munkaindex” (W_i) [kWh/t]									
2004	12,28	13,82							
	13,17	12,69							
	11,52								
	10,43								
2005	12,98	12,36							
	12,63	12,45							
	12,10	9,97							
	9,42	12,50							
2006		14,48							
2007	15,04	11,59							
	12,68	11,77							
	14,92	11,56							
	14,58	11,62							
	10,82	10,41							
		11,77							
2008	12,39	12,99			10,34		11,62	13,87	
	10,43	12,41			9,93		12,69		
		12,77			10,05		11,06		
		13,38			10,42		12,15		
2009		11,18							
		9,81							
		10,73							
		12,26							
		13,12							
		11,19							
2010		11,77							
		12,93							
		9,47							
		11,18							

Nullhipotézis, H_0 : üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_t) értékei lognormális eloszlásúak.

32. táblázat: A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékeinek természetes alapú logaritmusának becsléses illeszkedésvizsgálata χ^2 próbával – a Microsoft Excel beépített függvényeinek felhasználásával végzett számítások eredményei

Intervallum [kWh/t]	Határok [kWh/t]	Intervallumba eső elemek száma [db]	Gyakoriság	Normalizált eloszlás			Normális eloszlás esetén az intervallumba eső elemek száma [db]
				határai	eloszlás- függvényének értékei	sűrűség- függvényének értékei	
< 2,2	2,2	1	0,006	-2,41	0,008	0,008	1,43
2,2 ... < 2,3	2,3	5	0,028	-1,75	0,040	0,032	5,71
2,3 ... < 2,4	2,4	16	0,090	-1,09	0,138	0,097	17,34
2,4 ... < 2,5	2,5	32	0,180	-0,43	0,332	0,195	34,68
2,5 ... < 2,6	2,6	53	0,298	0,22	0,589	0,256	45,65
2,6 ... < 2,7	2,7	41	0,230	0,88	0,811	0,222	39,59
2,7 ... < 2,8	2,8	18	0,101	1,54	0,938	0,127	22,61
2,8 ... < 2,9	2,9	8	0,045	2,20	0,986	0,048	8,50
2,9 ... < 3,0	3,0	3	0,017	2,86	0,998	0,012	2,10
3,0 ... < 3,1	3,1	1	0,006	3,51	1,000	0,002	0,34
3,1 ... < 3,2	3,2	0	0,000	4,17	1,000	0,000	0,04
		Σ 178 db					

χ^2 próba értéke: 0,9267

A Cemkut Kft-ben 1997-2010. években vizsgált üzemi klinkerek Bond-féle „munkaindex” (W_i) értékeinek eloszlása *lognormális eloszlásúnak* tekinthető.

Különböző nyomelemeknek a klinker őrlhetőségére gyakorolt hatása – vizsgálati eredmények és értékelés

33. táblázat: Az etalon (E_0), valamint bárium (K_{Ba}), cink (K_{Zn}), foszfor (K_P), króm (K_{Cr}), nikkel (K_{Ni}) és titán (K_{Ti}) tartalmú modellklinkerek fajlagos felületének változása az őrlési idő függvényében

Őrlési idő [min]	Fajlagos felület [cm ² /g]						
	E_0	K_{Ba}	K_{Zn}	K_P	K_{Cr}	K_{Ni}	K_{Ti}
30	1250	1380	1300	1280	1320	1230	1320
60	2300	2600	2450	2500	2600	2260	2500
90	2750	3200	3100	3000	3230	2700	3200
120	3000	3550	3400	3200	3500	2920	3600
180	3300	3950	3650	3450	3900	3150	4000

Az egyes nyomelemeknek a klinker őrlhetőségére gyakorolt hatását az etalon és a nyomelemet tartalmazó modellklinker mérési eredményei közötti négyzetes középeltérés (D) jellemzi, ami az átlagos négyzetes eltérés (D^2) négyzetgyöke.

Átlagos négyzetes eltérés (D^2):

$$D^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{ny,i} - y_{0,i})^2}{n}$$

ahol: $Y_{ny,i}$ – a nyomelemet tartalmazó klinker i-edik mérési eredménye;
 $Y_{0,i}$ – az etalon klinker i-edik mérési eredményei;
 n – a mérési eredmények száma.

34. táblázat: A nyomelemet tartalmazó modellklinkerek és az etalon klinker őrlhetősége közötti négyzetes középeltérés

	K_{Ba}	K_{Zn}	K_P	K_{Cr}	K_{Ni}	K_{Ti}
Négyzetes középeltérés	+454,8	+293,3	+182,2	+432,5	-81,7	+468,5

A négyzetes középeltérés előjele az egyes nyomelemeknek a klinker őrlhetőségére gyakorolt kedvező (+) vagy kedvezőtlen (-) hatását jelzi.

Az általános felhasználású cementek családjának 27 terméke – kivonat az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész. Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” termékszabványból

Fő cement-fajták	A 27 termék jelölése (az általános felhasználású cementek fajtái)		Mennyiségek tömegszázalékban ^a										Mellék-alkotó-részek
			Főalkotórészek										
			Klinker K	Granulált kohósalak S	Szilikapor D ^b	Puccolán		Pernye		Égetett pala T	Mészke		
természetes P	kalcinált Q	savanyú V	bázikus W	L	LL								
CEM I	Portlandcement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Kohósalak-portlandcement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Szilikaportlandcement	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Puccolán-portlandcement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Pernye-portlandcement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Égetettpala-portlandcement	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Mészke-portlandcement	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Kompozit-portlandcement ^c	CEM II/A-M	80-94	< ----- 6-20 ----- >							-	-	0-5
		CEM II/B-M	65-79	< ----- 21-35 ----- >							-	-	0-5
CEM III	Kohósalakcement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Puccoláncement ^c	CEM IV/A	65-89	-	< ----- 11-35 ----- >					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	< ----- 36-55 ----- >					-	-	-	0-5
CEM V	Kompozitcement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	< ----- 18-30 ----- >			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	< ----- 31-49 ----- >			-	-	-	-	0-5
^a	A táblázat értékei a fő- és mellékalkotórészek összegét tartalmazzák.												
^b	A szilikapor aránya legfeljebb 10% legyen.												
^c	Az összetett portlandcement CEM II/A-M-ben és CEM II/B-M-ben, a puccoláncement CEM IV/A-ban és CEM IV/B-ben, valamint a kompozitcement CEM V/A-ban és CEM V/B-ben meg kell adni a megnevezésben a klinker mellett található főalkotórészeket.												

**Az általános felhasználású cementek szilárdsági követelményei mint jellemző értékek
– kivonat az MSZ EN 197-1:2011 „Cement 1. rész. Az általános felhasználású
cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei” termékszabványból**

Szilárdsági osztály	Nyomószilárdság [MPa]			
	Kezdőszilárdság		Szabványos szilárdság	
	2 napos	7 napos	28 napos	
32,5 L ^a	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 N	-	≥ 16,0		
32,5 R	≥ 10,0	-		
42,5 L ^a	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 N	≥ 10,0	-		
42,5 R	≥ 20,0	-		
52,5 L ^a	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-
52,5 N	≥ 20,0	-		
52,5 R	≥ 30,0	-		

^a Ez a szilárdsági osztály csak a CEM III cementekre vonatkozóan előírás.

A pernye fajlagos felületének számítása szemcseméret-eloszlási adatokból

A fajlagos felület szemcseméret-eloszlási adatokból való számítására szolgáló módszerek az egyes szemcséket gömbnek tételezik fel, ami hasonlóságot mutat a lézergranulométeres szemcsenagyság elemzéssel, ahol a készülék a szemcsék méretét egyenértékű gömbök átmérőjének értékével adja meg.

Különböző, folytonos változó méretű gömbökből álló halmazok esetére a számított fajlagos felület (S_{mg}):

$$S_{mg} = \frac{6}{\rho_s} \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{1}{x} \cdot f(x) dx$$

ahol:

- ρ_s – a vizsgált anyag sűrűsége;
- x – szemcseméret, vagyis az egyenértékű gömb átmérője;
- $f(x)$ – az eloszlást leíró függvény.

Mivel egyetlen függvény az eloszlást csak ritkán írja le pontosan, ezért azt szakaszonként vagy azonos típusú és különböző paraméterű, vagy különböző típusú függvényekkel közelíthetjük. Ekkor a szakaszonként számított határozott integrálokat összegezni kell.

Legegyszerűbb módszer, ha az eloszlásfüggvényt az egyes szakaszokban egyenessel közelítjük. Mivel a legkisebb szemcsék méretének döntő hatása van a fajlagos felület alakulásában és itt az egyes szemcseosztályok nem elegendően szűkek a szemcsék méretéhez viszonyítva, pontosabb eredményt kapunk, ha az eloszlásfüggvényt hatványfüggvénnyel közelítjük.

$$\Delta S_{mgi} = \frac{m_i}{m_i - 1} \cdot \left(\frac{F_i}{x_i} - \frac{F_{i-1}}{x_{i-1}} \right)$$

ahol a hatványfüggvény kitevője szakaszonként számítható:

$$m_i = \frac{\lg(F_i / F_{i-1})}{\lg(x_i / x_{i-1})}$$

Ha valamelyik szemcseosztályban $m_i=1$, akkor az eloszlásgörbe egyenessel közelíthető:

$$\Delta S_{mgi} = \frac{F_i}{x_i} \cdot \ln \frac{x_i}{x_{i-1}}$$

Filterpernye-őrlemények mért és számított finomsági jellemzői

Blaine-felület [cm ² /g]	RRSB-egyenlet paraméterei		Számított fajlagos felület [cm ² /g]
	x' [μm]	n	
~3000	72	1,1257	1390
~3500	61	1,0870	1750
~4000	48	1,0566	2140
~4500	39	1,0799	2520
~6600	19	1,0835	4150

A kísérleti cementek finomsági mérőszám (x') értékei

Csökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Finomsági mérőszám (x') [μm]					
4000	13,0	15,3	15,8	16,8	17,9	18,7
5000	10,7	11,2	12,7	13,9	14,6	15,4
6000	10,5	9,3	9,8	10,4	10,8	11,6

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Finomsági mérőszám (x') [μm]			
4000	13,0	22,0	26,1	28,0
5000	10,7	18,7	25,0	26,9
6000	10,5	15,6	18,0	20,0

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Finomsági mérőszám (x') [μm]			
4000	13,0	15,2	18,2	21,8
5000	10,7	13,9	17,4	20,7
6000	10,5	12,8	13,4	15,9

A kísérleti cementek egyenletességi tényezője (n)

Csökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Egyenletességi tényező (n)					
4000	0,9702	0,9728	0,9722	0,9699	0,9635	0,9765
5000	0,9804	0,9844	0,9824	1,0099	0,9893	1,0005
6000	0,7287	0,7939	0,8513	0,8655	0,8676	0,9769

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Egyenletességi tényező (n)			
4000	0,9702	1,0675	1,0818	1,1151
5000	0,9804	1,0674	1,0850	1,1240
6000	0,7287	1,0734	1,0854	1,1217

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Egyenletességi tényező (n)			
4000	0,9702	1,0376	1,0400	1,0640
5000	0,9804	1,1795	1,1842	1,2426
6000	0,7287	1,1562	1,1682	1,1953

A kísérleti cementek vízigénye (v)

Csökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Vízigény (v)					
4000	28,8	28,6	28,2	28,4	28,4	28,6
5000	30,6	30,0	28,4	28,6	29,0	29,0
6000	28,6	28,2	27,8	28,2	28,4	28,8

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Vízigény (v)			
4000	28,8	31,4	36,2	37,6
5000	30,6	34,4	37,4	38,6
6000	28,6	33,4	36,4	37,8

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Vízigény (v)			
4000	28,8	30,2	31,4	32,2
5000	30,6	31,6	32,0	32,8
6000	28,6	31,4	32,8	33,4

A kísérleti cementek 2 napos nyomószilárdsága és relatív 2 napos nyomószilárdságaCsökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	2 napos nyomószilárdság [MPa]					
4000	29,4	16,8	9,0	4,6	2,1	0,8
5000	35,3	19,8	14,7	8,2	4,2	3,4
6000	31,0	21,8	17,7	10,5	6,4	5,4
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Relatív 2 napos nyomószilárdság					
4000	1,00	0,57	0,31	0,16	0,07	0,03
5000	1,00	0,56	0,42	0,23	0,12	0,10
6000	1,00	0,70	0,57	0,34	0,21	0,18

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	2 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	29,4	14,8	8,1	3,3
5000	35,3	17,8	10,8	5,3
6000	31,0	22,0	15,5	9,9
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 2 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,50	0,28	0,11
5000	1,00	0,50	0,30	0,15
6000	1,00	0,71	0,50	0,32

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	2 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	29,4	19,3	11,0	5,1
5000	35,3	20,9	12,8	7,8
6000	31,0	23,5	16,5	9,7
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 2 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,66	0,37	0,17
5000	1,00	0,59	0,36	0,22
6000	1,00	0,76	0,53	0,31

A kísérleti cementek 7 napos nyomószilárdsága és relatív 7 napos nyomószilárdságaCsökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	7 napos nyomószilárdság [MPa]					
4000	42,2	32,3	21,6	13,7	10,3	5,8
5000	48,2	36,0	29,4	22,3	18,0	8,9
6000	45,8	42,0	35,4	28,5	23,5	10,6
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Relatív 7 napos nyomószilárdság					
4000	1,00	0,77	0,51	0,33	0,24	0,14
5000	1,00	0,75	0,61	0,46	0,37	0,19
6000	1,00	0,92	0,77	0,62	0,51	0,23

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	7 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	42,2	29,4	20,0	11,9
5000	48,2	30,8	22,8	16,2
6000	45,8	35,7	29,9	23,4
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 7 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,70	0,47	0,28
5000	1,00	0,64	0,47	0,34
6000	1,00	0,78	0,65	0,51

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	7 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	42,2	23,4	15,6	7,6
5000	48,2	28,2	20,3	13,2
6000	45,8	30,3	22,1	15,6
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 7 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,55	0,37	0,18
5000	1,00	0,59	0,42	0,27
6000	1,00	0,66	0,48	0,34

A kísérleti cementek 28 napos nyomószilárdsága és relatív 28 napos nyomószilárdságaCsökkentett klinkerhányadú, granulált kohósalak-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	28 napos nyomószilárdság [MPa]					
4000	51,5	47,7	37,4	28,8	24,1	8,2
5000	55,3	53,1	45,4	36,9	30,2	12,0
6000	53,5	54,3	48,4	42,8	36,2	15,2
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Granulált kohósalak tartalom [m/m%]					
	0	35	50	65	80	95
	Relatív 28 napos nyomószilárdság					
4000	1,00	0,93	0,73	0,56	0,47	0,16
5000	1,00	0,96	0,82	0,67	0,55	0,22
6000	1,00	1,02	0,90	0,80	0,68	0,28

Csökkentett klinkerhányadú, erőműi filterpernye-tartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	28 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	51,5	46,6	38,5	26,2
5000	55,3	48,3	42,0	32,0
6000	53,5	54,7	46,2	40,7
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Filterpernye tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 28 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,90	0,75	0,51
5000	1,00	0,87	0,76	0,58
6000	1,00	1,02	0,86	0,76

Csökkentett klinkerhányadú, trassztartalmú cementek

Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	28 napos nyomószilárdság [MPa]			
4000	51,5	30,2	22,8	16,5
5000	55,3	39,0	30,9	23,5
6000	53,5	42,2	35,1	26,0
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Trassz tartalom [m/m%]			
	0	35	45	55
	Relatív 28 napos nyomószilárdság			
4000	1,00	0,59	0,44	0,32
5000	1,00	0,71	0,56	0,43
6000	1,00	0,79	0,66	0,49

A filterpernye+mészke és a trassz+mészke tartalmú kísérleti cementek vízigénye (v)

Filterpernye tartalom [m/m%]	45		35		
Mészke tartalom [m/m%]	0	10	0	10	15
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Vízigény [m/m%]				
4000	36,2	35,6	31,4	30,0	29,2
5000	37,4	36,8	34,4	34,0	32,8

Trassz tartalom [m/m%]	20	10	
Mészke tartalom [m/m%]	10	10	20
Cement Blaine-felülete [cm ² /g]	Vízigény [m/m%]		
4000	26,2	25,0	24,4
5000	27,4	27,0	26,2

A granulált kohósalak és a trassz tartalmú kísérleti cementek világossági tényezője (L*)

Vizsgált minta	Világossági tényező (L*)
Fehér etalon	93
Granulált kohósalak	86
Trassz	75
Cement granulált kohósalak tartalma [m/m%]	
95	84
80	77
65	73
50	67
35	63
0	61
Cement trassz tartalma [m/m%]	
55	66
45	64
35	63
0	61