



**Különlegesen finom mészkő és zeolit őrlmények előállítás, mechanikai
aktiválása keverőmalomban**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készítette:

Bohács Katalin

okl. előkészítéstechnikai mérnök

Tudományos témavezető:

Dr. Mucsi Gábor

egyetemi docens

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

A doktori iskola vezetője: Dr. Szűcs Péter

egyetemi tanár

Miskolc, 2018

Tartalomjegyzék

Ábrajegyzék.....	4
Táblázatjegyzék.....	7
Jelölések listája.....	8
1. Bevezetés.....	10
2. Szakirodalmi áttekintés.....	12
2.1 A nanoőrlés mechanizmusa.....	12
2.2 A keverőmalomok.....	16
2.2.1 A keverőmalomok működését befolyásoló tényezők.....	17
2.3 Keverőmalmi őrlés leírása az igénybevételi modellekkel.....	17
2.3.1 A malomra vonatkoztatott igénybevételi modell.....	17
2.3.2 Szemcsére vonatkoztatott igénybevételi modell.....	21
2.3.2.1 Szemcsére vonatkoztatott igénybevételi szám.....	24
2.3.2.2 Igénybevételi intenzitás.....	27
2.4 Mechanokémiai jelenségek és kísérleti eredmények a nedves keverőmalmi őrlés területén.....	27
2.4.1 Zeolitok mechanikai aktiválása.....	29
2.5 Szuszpenzió reológiájának alapjai.....	33
2.5.1 Keverőmalmi őrlés során végzett reológiai mérések.....	36
2.6 Megállapítások, következtetések a szakirodalmi kutatás alapján.....	38
3. A kutatómunka célja.....	39
4. Mintaanyagok, kísérleti berendezések, mérési módszerek.....	40
4.1 Mintaanyagok.....	40
4.1.1 Mészkő.....	40
4.1.2 Zeolit.....	41
4.2 Kísérleti berendezések.....	44
4.2.1 Netzsch Mini Series (Mini Cer).....	44

4.2.2 Online cső-reométer	45
4.3 Mérési módszerek	47
4.3.1 A nedvességtartalom meghatározása	47
4.3.2 Oxidos összetétel meghatározása	48
4.3.3 Őrlés	48
4.3.4 Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző.....	49
4.3.5 Fourier transzformációs infravörös spektrométer – (FTIR)	50
4.3.6 Röntgendiffraktométer (XRD)	51
4.3.7 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)	51
5. Vizsgálati terv.....	51
6. Eredmények	52
6.1 Mészkővel végzett kísérletek.....	52
6.1.1 Őrlési eredmények.....	52
6.1.2 Reológiai eredmények	54
6.1.3 FTIR mérések eredménye.....	59
6.2 Zeolittal végzett kísérletek.....	64
6.2.1 Az őrlés paramétereinek optimalálása.....	64
6.2.2 Reológiai eredmények	73
6.2.3 Az anyag strukturális sajátosságainak változása az őrlés hatására	76
6.2.4 Összefüggések a malom üzemjellemzői és a zeolit anyagtulajdonságai között.	86
7. Összefoglalás	89
Summary.....	91
A kutatási eredmények gyakorlati hasznosítása, a kutatás folytatása	92
Köszönetnyilvánítás	93
Az értekezés témakörében megjelent publikációk jegyzéke	94
Szakirodalmi jegyzék	96

Ábrajegyzék

1. ábra: Malomra fókuszált eljárás-függvény felépítésének sematikus ábrája Peukert alapján (saját szerkesztés)	13
2. ábra: Az optimális igénybevételi intenzitás és tömörítési szilárdság arányának korrelációja az alumínium oxid részecskeméret-arányával, négy különböző malomgeometria esetén (Breitung-Faes & Kwade 2013).....	15
3. ábra: A fajlagos őrlési munka a termék(mészkő) finomságának függvényében, ha az igénybevételi energia kb. $0,9 \cdot 10^{-3}$ J (Kwade & Schwedes 2007)	19
4. ábra: 2 μm medián méretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munka az igénybevételi energia függvényében (Kwade & Schwedes 2007)	20
5. ábra: Az igénybevételi energia hatása a termék finomságára 1000 kJkg^{-1} fajlagos őrlési munka esetén (Kwade & Schwedes 2007)	20
6. ábra: A termék finomsága, az igénybevételi energia és a fajlagos energia közötti kapcsolat (Kwade & Schwedes 2007)	21
7. ábra: Fajlagos felület és dezintegráció mértéke a relatív igénybevételi intenzitás függvényében (Kwade & Schwedes 2007; Rácz 2012b).....	22
8. ábra: A relatív energia hasznosulás a relatív igénybevételi intenzitás függvényében (Kwade & Schwedes 2007; Rácz 2012b)	23
9. ábra: Az őrlőtest méretének hatása a termék finomságának és a relatív igénybevételi számának kapcsolatában (Kwade & Schwedes 2007).....	25
10. ábra: A diszperzitásfok változása az őrlési idővel (Juhász & Opoczky 2003).....	28
11. ábra: Zeolitok felhasználásának főbb területei	30
12. ábra: Sebesség és nyírófeszültség profil lamináris newtoni csőáramlás esetén	35
13. ábra: Komplexitás vizsgálati módszer	39
14. ábra: A mészkő szemcseméret eloszlása	41
15. ábra: A zeolit minták szemcseméret eloszlása (Mád, Rátka, Szeklence).....	43
16. ábra: Netzsch MiniCer malom.....	44
17. ábra: Az online cső-reométer sematikus ábrája	45
18. ábra: Netzsch MiniCer keverőmalom és a hozzáépített cső-reométer	46
19. ábra: A kalibrált sebességek a teszt csövekben a szivattyú fordulatszámának függvényében.....	47

20. ábra: Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző.....	49
21. ábra: Jasco FT-IR 4200	50
22. ábra: A keletkezett fajlagos felületé és a fajlagos őrlési energia kapcsolata.....	53
23. ábra: A termék medián szemcsemérete az igénybevételek számának függvényében	54
24. ábra: Reológiai adatok 10 m/m% szuszpenziónál. a - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében. b – Pszeudo nyíró görbék.....	55
25. ábra: Reológiai adatok 20 és 30 m/m% szuszpenziónál. a - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében (20 m/m%). b – Pszeudo nyíró görbék (20 m/m%), c - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében (30 m/m%). d – Pszeudo nyíró görbék (30 m/m%).....	56
26. ábra: Rotációs reométerrel mért pszeudó nyíró görbék.....	57
27. ábra: Mészkő FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m = 10\text{m/m\%}$	60
28. ábra: Mészkő FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m = 20\text{ m/m\%}$	61
29. ábra: Mészkő FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m = 30\text{m/m\%}$	62
30. ábra: Mészkő őrlése során az 1400 cm^{-1} körüli abszorpciós sáv hullámszám változása a fajlagos őrlési munka függvényében	64
31. ábra: Különböző medián szemcseméretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munka a szilárd anyag koncentrációjának függvényében.....	65
32. ábra: Szemcseméret eloszlás $SN_r = 108$ -nál	66
33. ábra: Medián szemcseméret az igénybevételi energia függvényében adott igénybevételi számok esetén	67
34. ábra: A medián szemcseméret a fajlagos őrlési energia függvényében	68
35. ábra: Fajlagos őrlési munka az igénybevételi energia függvényében, ha a kívánt medián szemcseméret 500 nm.....	69
36. ábra: Rátkai zeolit szemcseméret-eloszlás függvénye.....	70
37. ábra: Medián szemcseméret (x_{50}) a fajlagos őrlési munka függvényében	71
38. ábra: A lézeres szemcseméret eloszlásból számított geometriai fajlagos felület az őrlési idő függvényében.....	72
39. ábra: BET fajlagos felület az őrlési idő függvényében.....	73
40. ábra: Látszólagos viszkozitás őrlés során ($SE = 0,0872 \cdot 10^{-3}\text{ J}$) a. folyamatos őrlés során, b. független reológiai mérésekkel megszakítva	74
41. ábra: Pszeudo nyírósebesség és látszólagos viszkozitás a cső-reométer vizsgálathoz szükséges idő függvényében ($SE = 0,0872 \cdot 10^{-3}\text{ J}$ és $SN_r = 108$)	75

42. ábra: Rátkai zeolit FTIR spektrumai őrlés során.....	77
43. ábra: FTIR spektrum hullámszám változása a fajlagos őrlési munka függvényében.....	79
44. ábra: FTIR sávok intenzitásának változása az őrlési munka függvényében	80
45. ábra: A különböző ideig őrlött zeolit minták XRD felvételei, csak a fő kristályos alkotók jelölve.....	82
46. ábra: Világos látóterű amplitúdó kontrasztos TEM felvételek a természetes zeolitról különböző őrlési idők esetén.....	84
47. ábra: Gyűrűs diffrakciós felvételek az őrlés során	85
48. ábra: Rátkai zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során	87
49. ábra: Mádi zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során	88
50. ábra: Szeklencei zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során	89

Táblázatjegyzék

1. táblázat: Zeolitok mechanikai aktiválásával foglalkozó szakirodalmak összefoglaló táblázata	32
2. táblázat: A mérnöki gyakorlatban használt folyási modellek (Tarján 1997; Thomas 1965)	34
3. táblázat: A kiindulási mészkő minta oxidos összetétele (XRF)	40
4. táblázat: Zeolit minták oxidos összetétele	41
5. táblázat: A zeolit kiindulási minták általános jellemző ásványtani összetétel	42
6. táblázat: A MiniCer keverőmalom legfontosabb műszaki adatai.....	44
7. táblázat: A rotációs reométerrel mért vizsgálatokra illesztett görbék adatai.....	57
8. táblázat: Mért reológiai és őrlési paraméterek.....	58
9. táblázat: Mészkő mintákra jellemző abszorpciós sávok (Péra et al. 1999; Kontoleontos et al. 2013)	59
10. táblázat: A mészkő mintákra jellemző abszorpciós sávok változása az őrlés során	63
11. táblázat: Jellegzetes rezgéseket összefoglaló táblázat a rátkai zeolit őrlése során	78
12. táblázat: Ásványfázisok mennyiségei az őrlés során XRD-vel mérve (m/m%) (a.h. – alacsony hőmérsékletű, m.h. – magas hőmérsékletű).....	81
13. táblázat: A gyűrűs diffrakciós felvételeken megjelenő gyűrűk és azokat jellemző fázisok	86

Jelölések listája

Latin szimbólumok

A - felület nagysága [m^2]

b – lineáris illesztés Y tengely metszése [Pa]

c_m - szuszpenzió szilárd anyag tömegkoncentrációja [m/m%]

c_v – térfogati koncentráció [v/v%]

D – malom/csőszakasz átmérő [m]

d_{GM} – őrlőtest átmérője [m]

du/dy – sebességgradiens [s^{-1}]

EU – energia-hasznosulás [m^2kJ^{-1}]

F – belső súrlódási erő [N]

f – Fanning csősúrlódási tényező [-]

F(x) – szemcseméret eloszlás-függvény [%]

He – Hedström szám [-]

L – csőszakasz hossza [m]

m – lineáris illesztés meredeksége [mPas]

m – tömeg [kg]

n – hatványkitevő [-]

n – rotor egységi idő alatt megtett fordulatainak száma [min^{-1}]

N_C - őrlőtestek ütközési száma [db]

N_{GM} – őrlőtestek száma az őrlőtérben [db]

N_P - feladás szemcséinek száma a malomban [db]

P_S - részecske befogásának és törésének valószínűsége [-]

R^2 – korrelációs együttható [0...1]

Re_B – Bingham plasztikus Reynolds szám [-]

SE_{GM} – őrlőtestek igénybevételi energiája [J]

SI_{opt} – optimális igénybevételi intenzitása [J]

SI_P - szemcséket érő igénybevétel nagysága [J]

SN –igénybevételek száma [-]

SNF – a szemcsékre vonatkoztatott igénybevételi szám [-]

SSA – termék keletkezett fajlagos felülete [m^2g^{-1}]

t_{grind} –őrlési, tartózkodási idő [min]

v – vegyértékrezgés [-]

V_{GC} - malom hasznos térfogat [m^3]

v_t – rotor kerületi sebesség [ms^{-1}]

W_f – fajlagos őrlési munka [$kJkg^{-1}$]

x – szemcseméret [μm]

x_{50} - termék mediánja [μm]

x_{80} - termék 80%-os szemcsemérete [μm]

x_{GM} – őrlőtest mérete [μm]

x_{min} - termék minimum szemcsemérete, őrlési finomság határa [m]

Δp – nyomáskülönbség [bar]

ΔS_m – keletkezett fajlagos felület [m^2kg^{-1}]

Görög szimbólumok

$\dot{\gamma}_w$ – fal menti nyírási sebesség [s^{-1}]

$\dot{\gamma}$ - nyírási sebesség [s^{-1}]

μ - abszolút viszkozitás [Pas]

μ_a - látszólagos viszkozitás [Pas]

ε – őrlőtestek halmaz porozitása [-]

η – dinamikai viszkozitás [Pas] / merevségi tényező

η –merevségi tényező [-]

κ – konzisztencia index [-]

ρ – sűrűség [kgm^{-3}]

ρ_{GM} – őrlőtestek sűrűsége [kgm^{-3}]

σ_{cs} – nyomószilárdság [Nmm^{-2}]

τ – csúsztató feszültség [Pa]

τ_0 – nyugalmi határfeszültség [Pa]

τ_w – csőfal menti nyíró ill. csúsztató feszültség [Pa]

φ_{GM} - őrlőtest töltési fok [-]

Ω - pszeudo nyírási sebesség [s^{-1}]

1. Bevezetés

Alapvetően kétféle módon állíthatunk elő nano-részecskéket. Az egyik a felépítő technológia (pl., termikus, kicsapatásos eljárások), amely a molekulából indul ki (angolul „bottom-up process”), a másik pedig az ezzel ellentétes, részecskeméret csökkentő eljárás (angolul „top-down process”), ami például az anyag malomban történő aprítását (őrlését) jelenti.

Manapság az ultrafinom őrlés (<5 μm), vagy még inkább a nanoőrlés (<500 nm) egyre inkább teret hódít az iparban. Az így előállított termékek széleskörű felhasználása – a gyógyszeriparban, az élelmiszeriparban, a vegyiparban, a festékiparban és a kerámiaiparban – a technológiák és berendezések fejlesztésére sarkallják a kutatókat világszerte.

Őrléstechnikai szempontból az anyag tulajdonságait két fő csoportba sorolhatjuk, (1) az anyag diszperzitás állapotának jellemzői, mint a szemcseméret, fajlagos felület, szemcsealak, morfológia, és a határfelületi tulajdonságok, valamint (2) az anyag strukturális sajátosságai, mint a kristályszerkezet, amorfitás, szövetszerkezet, szemcsén belüli inhomogenitás, rétegzettség. Az őrlés általános célja a szemcseméret csökkentése vagy a fajlagos felület növelése. Őrléssel ugyanakkor nem csak a diszperzításbeli tulajdonságok változtathatók, hanem az anyag strukturális sajátosságai is (Rácz & Csóke 2016). Ez a jelenség különösen jellemző az ún. nagy energiasűrűségű malmokra, mint pl. rezgőmalom, bolygómalom és keverőmalom (Baláz 2008).

Az ilyen eljárásokat tartalmazó nyersanyagelőkészítési technológiák a fenntartható fejlődést szolgálják azzal, hogy az ásványi kincseinkkel takarékosan bánunk, ugyanis az így létrehozott nagy finomságú termékből sokkal kevesebbre van szükség az ipari felhasználás során. Emellett a nagy hozzáadott értékkel rendelkező szubmikronos őrlmények fajlagos piaci értéke bőven meghaladja a hagyományos úton előállított ásványi anyagok értékét. Ugyanakkor az így előállított termékek rendkívül széles körben hasznosíthatók az iparban, például töltőanyagként, sűrítőanyagként, adalékanyagként, diszpergálószerként, pigment anyagként a kozmetika-, papír-, festék-, műanyag-, építőipar és mezőgazdaság területén.

Ilyen fontos, sokrétűen hasznosíthatók a zeolitok, amelyek különleges szerkezetüknek köszönhetően különböző ipari területeken alkalmazhatók. Felhasználásuk leginkább a környezetiparban, azon belül is a víztisztítás területén jelentős. Újabb kutatások alapján azonban a gyógyszeripari előkészítésben, a mezőgazdaságban műtrágya hordozóanyagként, építőiparban cementhelyettesítő anyagként is kísérleteznek vele, és sok esetben alkalmazzák. A módszerek lényege a kis szemcseméret, nagy fajlagos felület, a reakcióképesség növekedése és a kationcsere-képesség változásán alapul. Általában mikro- vagy nanoőrléssel állítják elő a zeolit őrlményeket. Ezek a folyamatok azonban rendkívül energiaigényesek, ugyanis az őrlési hatékonyság ebben a szemcseméret tartományban általában igen kis mértékű. Emiatt az őrlés energetikai optimalása és a termék tulajdonságainak irányítása rendkívül fontos feladat.

A kutatómunka társadalmi hasznosulása tehát, hogy a fenti ipari alkalmazások számára a hazai nyersanyagkészleteinkből, mint például a zeolitból, minél nagyobb hozzáadott értékű termékeket állíthassunk elő egy erre a célra kifejlesztett és optimált őrlési technológiát alkalmazva költséghatékony módon. Az anyagok finomőrlési kutatásának a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében (korábbi nevén Miskolci Egyetem

Eljárástechnikai Tanszék) hagyománya van: Tarján Gusztáv professzor (Tarján 1974) a golyósmalmokban végbemenő folyamatokkal, az őrlőtestek mozgásával, Pethő Szilveszter professzor (Pethő 1986) főként aprítás és osztályozás modellezésével, számítógépes folyamatirányítás kérdésével, Csőke Barnabás professzor (Csőke 2005) a törés és az őrlés matematikai modellezésével, a malmok méretezésével, az őrlhetőségi vizsgálatával foglalkozott. Mucsi Gábor (Mucsi et al. 2013) az ásványi eredetű anyagok őrlhetőségével, mechanikai aktiválásával, Rácz Ádám (Rácz 2014) pedig a száraz keverőmalmi őrlés és az alakformálással foglalkozik. E nagy hagyományokra visszatekintő kutatómunkába kapcsolódtam be 2013-ban a fenti kérdéskör vizsgálatára doktoranduszként.

Az aprítás területén működő magyar tudományos iskolák közül, a Miskolci Egyetem mellett külön kiemelendő a SZIKKTI, a CEMKUT és a Veszprémi Egyetem, ahol Beke Béla (Beke 1974) professzor és Opoczky Ludmilla (Opoczky 1977) professzorasszony, valamint Juhász A. Zoltán professzor (Juhász & Opoczky 1990), továbbá Kristófné Makó Éva nemzetközileg elismert szakemberek dolgoznak, dolgoztak. A kutatási vizsgálataim során az ismert külföldi publikációk mellett nagymértékben támaszkodtam a hazai kutatók munkásságára is.

A hazai és nemzetközi szakirodalom részletes tanulmányozása során azt tapasztaltam, hogy nem található olyan cikk, amely a zeolit szisztematikus nedves keverőmalmi őrlésével foglalkozna.

Fentiek alapján a kutatásom átfogó tudományos célkitűzése, hogy egy olyan vizsgálati és értékelési módszert hozzak létre, amely komplex módon alkalmas a zeolit őrlésének üzemi és gépi körülményeinek optimalására oly módon, hogy képesek legyünk a termék finomságát, ill. anyagszerkezetét tudatosan szabályozni úgy, hogy közben folyamatosan nyomon követjük a szuszpenzió folyási viselkedését.

2. Szakirodalmi áttekintés

Az ásványelőkészítési műveletek közül a legenergiaigényesebb folyamat az aprítás, azon belül az őrlés. A továbbiakban az őrlés elméleti alapjait kívánom bemutatni, a mechanikai aktiválás általános jellemzői, az anyagok tulajdonságai, és a terméktervezés alapján.

A keverőmalmi őrlést és diszpergálást gyakran alkalmazzák különböző iparágakban, mint a kémia-, kerámia-, gyógyszer-, tinta és kozmetikai ipar. Az elmúlt évtizedekben a keverőmalomokat még inkább csak mikronos és szubmikronos szemcseméret tartományú őrlmények előállítására használták, ugyanakkor manapság egyre inkább elterjednek azok az alkalmazások, amelyek nanoméretű szemcséket tartalmazó szuszpenziókat igényelnek. Ezen szuszpenziók keverőmalomban történő előállítása, megfelelő őrlési beállítások esetén sikeresen végrehajtható.

A következő alfejezetek részletesen kifejtik a nanoőrlés mechanizmusát, a keverőmalomok szerkezetét, az igénybevételi modelleket, a mechanokémiai jelenségeket és a reológiai viselkedés vizsgálatának fontosságát.

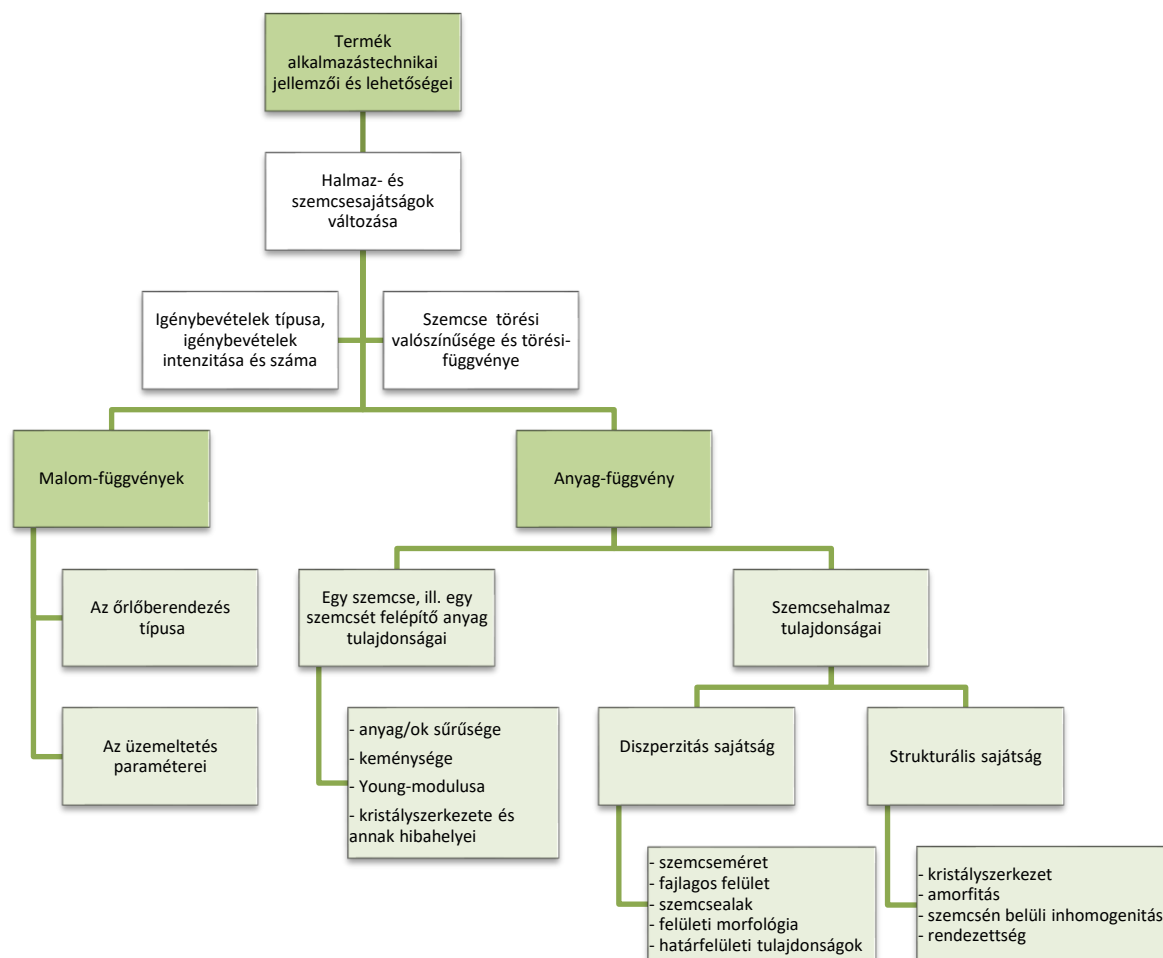
2.1 A nanoőrlés mechanizmusa

Jelenleg nincsenek elérhető általános szabályok, amelyekkel az optimális üzemi paraméterek meghatározhatók abban az esetben, ha a malom típusát, a malom méretét vagy a terméket változtatjuk.

Peukert (Peukert 2004) bevezetett egy eljárás-függvényt, amely tartalmazza a malom- és az anyag-függvényt. Az eljárás-függvény függ attól, hogy milyen típusú a malom, és milyen kiegészítő berendezéseket alkalmazunk (pl. osztályozót, adagolót), továbbá ezen kiegészítők üzemi körülményei, és az őrlési körfolyamatban lévő kapcsolatuk. A legegyszerűbb megközelítés, ha csak a malomra fókuszálunk (1. ábra). Ebben az esetben az eljárás-függvény csupán egy malom- és egy anyag-függvényből áll. A malom típusa és az üzemi módja meghatározza az igénybevételi intenzitás eloszlást és az igénybevételi események számát. A malom üzemi körülményeinek kiválasztásával a szemcsét érő igénybevétel típusa meghatározott. A legáltalánosabb esetben az anyag-függvény megadja az aprítási fokot és az aprítási függvényt a szemcsét érő igénybevételi körülmények és igénybevételi események függvényében. Mindez függ a termomechanikai és az alkalmazási tulajdonságaitól (pl. folyási tulajdonságtól, agglomerációs hajlamtól). Az őrlési terület kutatóinak hosszútávú terve az őrlési folyamatok leírása a lényeges anyagi tulajdonságok függvényében. Az eljárás-technikai rendszerek modellezése csak az anyag tulajdonságainak ismeretében lehetséges. A kérdés, hogyan lehet az anyag-függvényt meghatározni?

Bár az anyag tulajdonságai létfontosságúak a törési jelenségek és a törés kinetikájának alapvető megértése, az egyes malomok kiválasztása és az üzemi paraméterek meghatározása szempontjából, mégis az ismereteink az anyagi tulajdonságok hatásáról nagyon korlátozottak. Ezt az információhiányt tükrözi az a tény, hogy minden egyes őrlési kísérletet egy új, ismeretlen anyaggal a „nulláról” kell kezdeni. Napjainkban nem áll rendelkezésre olyan

módszer, amivel előre lehetne jelezni vagy becsülni a szemcsék őrlési viselkedését az anyag tulajdonságai alapján. Így az őrlési folyamat előre jelzéséhez szükség lesz az üzemelési és malom paraméterek összekapcsolására az anyag paramétereivel (Peukert 2004).

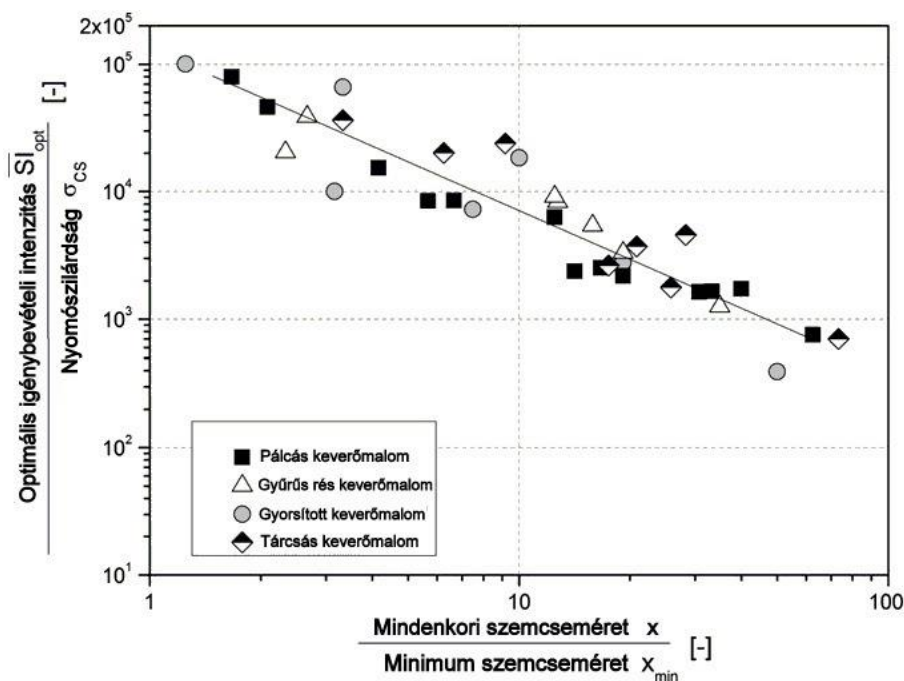


1. ábra: Malomra fókuszált eljárás-függvény felépítésének sematikus ábrája Peukert alapján (saját szerkesztés)

Keverőmalmokra Kwade (Kwade 2004) bevezetett egy modellt, amellyel az optimális paraméterek becsülhetők, ha néhány kísérleti adat rendelkezésre áll. Ez az úgynevezett igénybevételi modell, amely megmutatja a kapcsolatot a termék finomsága az energiafelhasználás és a legfontosabb üzemeltetési paraméterek közt keverőmalmok tekintetében. A következő fejezetek ezt a modellt részletesen bemutatják. A geometriailag hasonló malmok számára a laboratóriumi és az üzemi malmok igénybevételi energia és a teljesítmény jellemzők közti kapcsolat lehetővé teszi a méretnagyítást (Stender et al. 2004). Ez a modell a Peukert-féle eljárás függvényben (1. ábra) nevezhető modell-függvénynek. Egy sokkal általánosabb modell meghatározása érdekében a malom-függvényt össze kell kötni egy anyag-függvénnyel. Anyag-függvényeket egy szemcse igénybevételére különböző szerzők

publikáltak (Bagherzadeh Kh et al. 2011; Refahi et al. 2010; Aman et al. 2010; Meier et al. 2009; Vogel & Peukert 2003). A különböző anyagok törési viselkedésének leírására, különböző szerzők (Bagherzadeh Kh et al. 2011; Refahi et al. 2010; Aman et al. 2010; Meier et al. 2009; Vogel & Peukert 2003) vizsgálták az egy szemcse igénybevételével (ütés, nyomás) elért törési valószínűséget. Vogel és szerzőtársai, (Vogel & Peukert 2003) valamint Meier és szerzőtársai (Meier et al. 2009) egy szemcse viselkedését vizsgálták az ütés igénybevételével szemben. Olyan anyagegyenletet dolgoztak ki, mely függ a repedésállóságtól, a Poisson aránytól, a keménységtől, a veszteségi és tárolási modulustól (loss and storage modulus). Ez alapján lehetővé vált a különböző anyagokra vonatkozó mestergörbét felvenni, mely leírja az egyes szemcsék törési viselkedését ütés igénybevétel hatására. Refahi és szerzőtársai (Refahi et al. 2010) nyomás igénybevételt alkalmaztak különböző anyagok törési viselkedésének DEM modellezésére. Az alábbi anyagi tulajdonságokat használta fel a modell kidolgozásához: Young modulus, nyomószilárdság és sűrűség.

Keverőmalmi őrlés során párhuzamosan számos részecske igénybevételnek van kitéve, mégis még a mai napig nem tisztázott, hogy vajon egy szemcse vagy több szemcse igénybevétele történik. Az őrlőtestek nagy arányú töltési foka következtében - amely akár 85% is lehet – az őrlőtestek szabad mozgási térfogata kevesebb. Mindez arra a következtetésre vezet Breitung-Faes és Kwade (Breitung-Faes & Kwade 2013) szerint, hogy a legtöbb igénybevételi esemény nyomásból fakadó igénybevételnek feltételezhető. Tehát a fő igénybevételi mechanizmus rideg anyagok őrlése esetén keverőmalomban a nyomás, amely két ütköző őrlőtest közt jön létre. Ezért a nyomószilárdságot, valamint az anyag Young modulusát érdemes a gépi paraméterekkel összekapcsolni. A gépi paraméterek az igénybevételi energia kifejezésében szerepelnek. A különböző anyagok egyenlő határértékeinek biztosítása érdekében a mindenkori szemcseméretet arányosítani kell a minimálisan elérhető szemcsemérettel (őrlési finomság határral). Ennek az aránynak az értéke mindenképp 1 feletti érték (2. ábra). Ez a szemcseméret arány az ún. optimális, átlagos igénybevételi intenzitással arányos (igénybevételi energia/egy szemcse átmérője), amely összefügg az anyag nyomószilárdságával. A modell kidolgozása során elektrosztatikusan vagy elektroszterikusan stabilizált szuszpenziót használtak, amit zeta-potenciál és reológiai mérésekkel folyamatosan ellenőriztek. Így a szuszpenzió reológiai sajátságait figyelmen kívül hagyták (Breitung-Faes & Kwade 2013).



2. ábra: Az optimális igénybevételi intenzitás és tömörítési szilárdság arányának korrelációja az alumínium oxid részecskeméret-arányával, négy különböző malomgeometria esetén (Breitung-Faes & Kwade 2013)

Továbbá azt a megfigyelést is tették (Breitung-Faes & Kwade 2013), hogy az őrlőtest kopása szintén függ a választott üzemelési paramétereiktől. Az optimális paraméterek a legkisebb energiafogyasztás mellett, minimális kopási értékekhez vezetnek. Ami azt jelenti, hogy az optimális paraméterek kiválasztásának két előnye is van. Ezenkívül a kopás mértéke erősen függ az anyag és az őrlőtest keménységétől, ahogy azt már bemutatták Joost és Schwedes (Joost & Schwedes 1996b; Joost & Schwedes 1996a) valamint Becker és Schwedes (Becker & Schwedes 1999) a mikrométeres tartományú őrlés esetén (Breitung-Faes & Kwade 2013). A nano-részecskék előállítása nemcsak a szemcsék eltörésének képességétől függ, hanem a letört szemcsék aggregálódással szembeni stabilitásától és a szuszpenzió reológiájától is (Mende et al. 2003a; Stenger et al. 2005).

A szuszpenzió tulajdonságai mind a részecskék igénybevételét, mind a szemcsék stabilitását szabályozzák. Először a szemcsék befogása történik két őrlőtest között, majd ezt követően az alkalmazott nyomástól függően igénybevétel történik. Azonban, ha a két őrlőtest közeledik egymáshoz, akkor a folyadék és esetleg a részecskék is kiürülnek a két őrlőtest közti aktív térfogatból, a szuszpenzió reológiájának függvényében. A szuszpenzió reológiája erősen függ a szemcse kölcsönhatásoktól, amelyek szintén meghatározzák a szemcse stabilitását az aggregálódással szemben. Az őrlött részecskéket tartalmazó szuszpenzió reológiai viselkedése jelezheti a szemcsék közti kölcsönhatások vagy aggregálódás szintjét, ezért a folyamatvezérlés egyik fontos tényezője (Muster & Prestidge 1995). Tehát a nedves őrlés során a szuszpenzió reológiai viselkedésének optimalizálása növelheti az őrlés teljesítményét, energiahatékonyágát és a termék finomságát.

A szemcse kölcsönhatások szorosan kapcsolódnak a szemcse felületi tulajdonságaihoz. Ha a szemcse felülete töltéssel rendelkezik, egy elektromos kettősréteg alakul ki a szemcse körül, amit a DLVO elmélettel lehet jellemezni (Verwey & Overbeek 1948). Ez a mechanizmus

gyors a kis méretű ionok adszorpciója miatt. A polimerekkel történő stabilizálás sokkal lassabb, mivel a polimerek diffúziós együtthatói lényegesen kisebbek, mint az ionoké. Keverőmalmi őrlés esetén általában elektrosztatikus vagy szterikus stabilizálást alkalmaznak, attól függően, hogy polielektrolitokat vagy nem poláros polimereket használnak. Ez utóbbi módszer használható minden szuszpenzióban, vezetőképessé vagy nem vezetőképessé és nagy sókoncentrációkban is működik. A hátránya, hogy a megfelelő polimerek kiválasztása időigényes. A stabilitás szabályozását nehéz elérni, mivel a polimerek adszorpciók egyensúlya a részecskéken alig mérhető on-line módon. Ezenkívül a polimer láncok megszakadhatnak a mechanikai igénybevétel hatására (Peukert 2004).

Knieke és szerzőtársai (Knieke et al. 2010) laboratóriumi keverőmalomban őrlési kísérleteket végzett offline rotációs viszkoziméter vizsgálattal. A kísérleti eredmények és az elméleti megfontolások alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az őrlési hatékonyság csökkenésének elsődleges oka az őrlőközeg mozgása során keletkező viszkózus csillapítás, melyet az őrlött szuszpenzió látszólagos viszkozitásának növekedése okoz. Nagy szilárdanyag-koncentrációnál és/vagy kis részecskeméret esetén a szuszpenzió viszkozitásának drasztikus növekedése következik be, ami az őrlőközeg mozgásának és az átadott igénybevételi energia csökkenéséhez vezet. Ezért a reológiai viselkedés korlátozhatja az őrlési folyamatot, és egy viszkózus csillapítással kapcsolatos őrlési határérték érhető el még az igazi őrlési határ szemcseméret elérése előtt.

A következő logikus kérdés az, hogy lehet-e az őrlött ultrafinom szuszpenzió reológiai viselkedését megbecsülni a szilárd anyag és a folyadék fizikai tulajdonságai alapján; és vajon felhasználhatóak-e a mért reológiai adatok a malom belsejében zajló folyamatok leírására, mint a szemcsék közt ható erők vagy a flokkuláció.

2.2 A keverőmalomok

A keverőmalom ahhoz a malomcsoportozáshoz tartoznak, amelyben az őrlőtestek szabadon mozognak (Kwade 1999). Ezen csoport klasszikus képviselője a dobmalom, amely egy horizontálisan orientált forgó hengerből áll, amely 30-40 v/v%-ban őrlőtesttel van feltöltve. A forgómozgásnak köszönhetően az őrlőtestek megemelkednek, és potenciális energiára tesznek szert, ami kinetikus energiává alakul egy kaszkád és/vagy katarakt üzemmódban. Ahhoz, hogy a feladott anyagot őrljék, diszpergálják az őrlőtestek között; ezután az őrlőtestek közt vagy a leeső őrlőtestek hatására nyomás, ütés és dörzsölés igénybevételnek vannak kitéve a szemcsék (Kwade & Schwedes 2007).

A dobmalom bemenő teljesítményét a forgási sebesség korlátozza. A tipikus forgási sebesség a kritikus forgási sebesség $2/3$ és $3/4$ -e között van, ahol a centrifugális gyorsulás egyenlő a gravitációs gyorsulással. A bemenő teljesítmény e korlátja vezet a relatíve kicsi energia sűrűségekhez (Kwade & Schwedes 2007).

Az őrlőtestek szükséges energiaellátásának alternatív megközelítése egy keverő berendezés használata olyan formában, amelyben egy álló őrlőtér fel van szerelve egy őrlő agitátorral. Az őrlőtér őrlőtesttel van feltöltve, amelyet a forgó keverő (agitátor) hoz mozgásba. Az első ilyen készüléket Klein és Szegvary vezette be 1928-ban (Engels 1965).

2.2.1 A keverőmalmok működését befolyásoló tényezők

A keverőmalmokban zajló folyamatok leírásakor hamar egyértelművé vált, hogy nagyon sok befolyásoló tényező létezik, amelyek az őrlési és diszpergáló hatást befolyásolják. Mölls és Hörnle (Mölls & Hörnle 1972) 44 darab ilyen befolyásoló tényezőt gyűjtöttek össze. Természetesen az összes jellemző nem bír nagy jelentőséggel, de a nagy szám jól mutatja a probléma komplexitását. A legfontosabb paramétereket négy csoportra lehet osztani:

1. A malom működési paraméterei (őrlési vagy diszperzió ideje, teljesítmény, rotor kerületi sebessége, őrlőtest mérete, őrlőtest anyaga (sűrűsége, elaszticitása és keménysége) és az őrlőtest töltési foka)
2. A malom működési módja (száraz vagy nedves)
3. A szuszpenzió összetétele (a szilárd anyag koncentrációja, folyadék (víz, oldószer, gyanta, stb.), adalékanyagok vagy diszpergáló anyagok (a viszkozitás csökkentésére és/vagy a reagglomeráció vagy flokkuláció elkerülésére)
4. A malom geometriája (a malom típusa, a mérete és dimenziói) (Kwade & Schwedes 2007).

2.3 Keverőmalmi őrlés leírása az igénybevételi modellekkel

Jelen fejezet a nanoőrlés szakirodalmi összefoglalásával foglalkozik, különösen a nedves keverőmalmi őrléssel. A fejezet célja, hogy bemutassa az igénybevételi modelleket, és azok alkalmazását különböző típusú anyagok őrlése esetén.

A keverőmalmokban zajló fizikai eljárások leírására Kwade (Kwade 1999) kifejlesztette az igénybevételi modelleket (Rácz 2012b). Ezek alapján kétféle szempontból közelíthető meg az őrlési eljárás:

1. A malom működési jellemzőit figyelembe véve, pl. a malom milyen igénybevételt gyakorol a szemcsékre, milyen gyakran történik igénybevételi esemény és milyen energia áll rendelkezésre ezeknél az igénybevételi energiáknál?
2. Másrésztől tekinthetünk arra is, mi történik egy feladott szemcsével, pl. a részecske igénybevétele mi módon történik, milyen gyakran és milyen intenzitással.

A két különböző igénybevételi modell a két eltérő nézőpontra alapul.

2.3.1 A malomra vonatkoztatott igénybevételi modell

A malmok működésének leírásában fontos, hogy definiáljunk olyan számértékeket, melyek függetlenek a termék részecskék méretétől és egyéni jellemzőitől. Az őrlés tulajdonságát meghatározza:

- az igénybevétel típusa (ütés, nyomás vagy nyírás) beleértve az egy igénybevételi eseménykor igénybe vett szemcsék számát,

- igénybevételek száma, amely a malomban időegység alatt következik be (igénybevételi frekvencia SF_M),
- igénybevételi energia, ami az egyes igénybevételek során a malom által kifejtett energia (SE) (Kwade 1999).

Az igénybevételek számának (SF_M) és az átlagos őrlési időnek (t_{grind}) a szorzatát az igénybevételek teljes számának nevezzük:

$$SN_{tot} = t_{grind} \cdot SF_M \quad (1)$$

Az átlagos őrlési idő függvénye az igénybevételi energiának és a termék törési viselkedésének.

Az igénybevételi energia (SE) definiálható, mint az igénybevétel során egy vagy több szemcsének átadott energia. Az igénybevételi energia nem állandó minden igénybevételi esemény esetében, ezért a malom pontos jellemzéséhez szükséges az igénybevételi energia eloszlás-függvényének ismerete. Hasonlóan az előzőhöz, az igénybevételi frekvencia (SF_M) is csak eloszlással jellemezhető. A gyakorlatban sokszor elegendő a jellemző paraméterek használata, mint az átlag értéke ezeknek az eloszlás-függvényeknek (Kwade 1999).

Keverőmalomokban két őrlőtest között nedves őrléskor általában csak egy szemcse van igénybevételnek kitéve (mindaddig, míg a szemcse jelentősen nem kisebb, mint $1 \mu\text{m}$ vagy a szilárd anyag koncentrációja nem extrém nagy). Ezáltal a két őrlőtest között a szemcsére ható igénybevétel leírható a szemcse térfogatára vonatkoztatott energia mennyiségével vagy a szemcse keresztmetszeti területére vonatkoztatott erővel. A fentebb leírt mindhárom igénybevételi fajta arányos az őrlőtest átmérő harmadik és a rotor kerületi sebességének második hatványával. A különbséget az őrlőtest sűrűsége adja: a térfogattal arányos energia és a területarányos igénybevételi erő arányos a szuszpenzió és az őrlőtest sűrűségének különbségével, míg a térfogatarányos kinetikus energia az őrlőtest sűrűségével arányos (Kwade 1999).

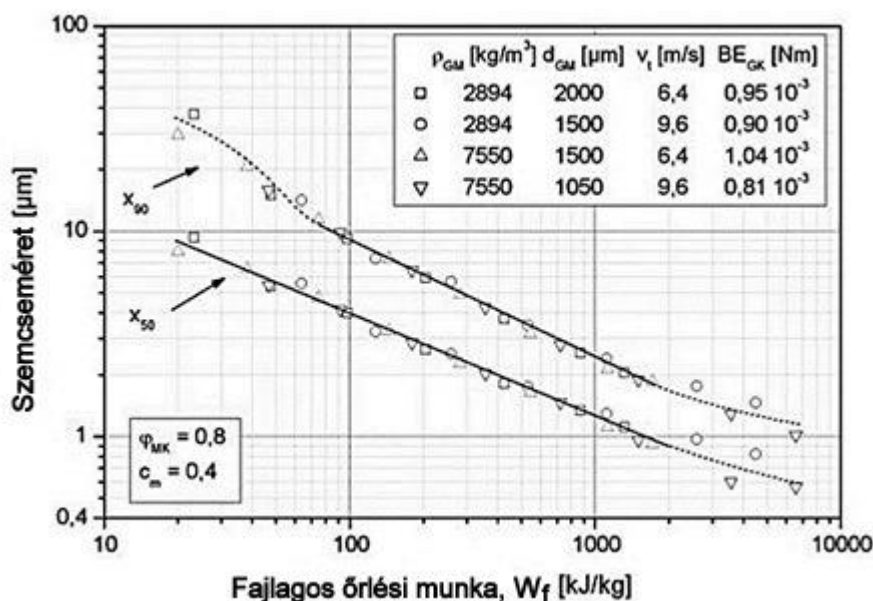
Első közelítésben azt lehet mondani, hogy az igénybevételi energia az őrlőtest kinetikus energiájával arányos. Az igénybevételi energia meghatározásához a következő kitételek szükségesek:

- Az őrlőtestek között csak egy szemcsét éri igénybevétel, ezáltal az igénybe vett szemcsétérfogat független az őrlőtest méretétől.
- Tekintsük úgy, hogy az őrlőtestek tangenciális sebessége a keverőtárcsa kerületi sebességével arányos.
- A tárcsák átmérője állandó értékű.
- A feladott anyag elaszticitása jóval kisebb, mint az őrlőtesté (Kwade & Schwedes 2007).

Ebben az esetben az igénybevételi energia meghatározására a következő összefüggés adható meg:

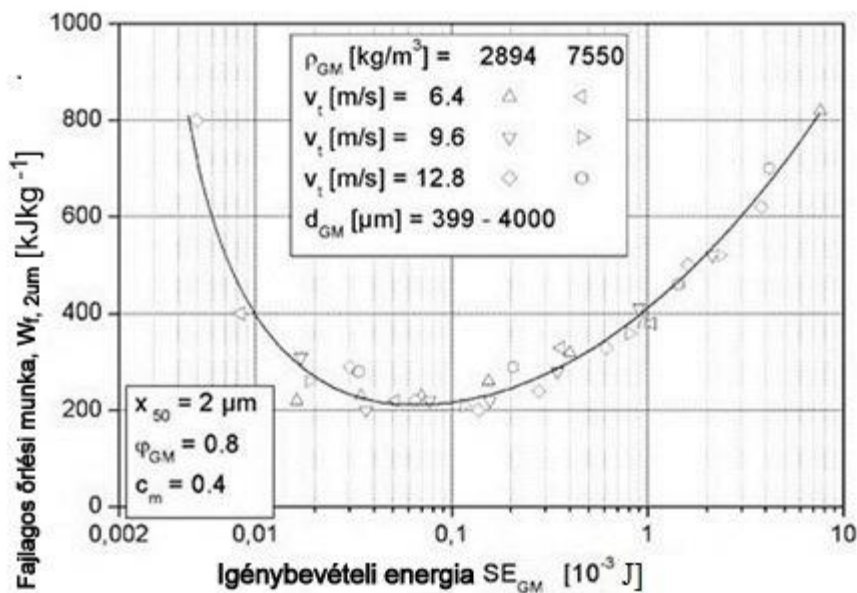
$$SE \propto SE_{GM} = d_{GM}^3 \cdot \rho_{GM} \cdot v_t^2 \quad (2)$$

Az őrlőtest igénybevételi energiája (SE_{GM}) három paraméter hatását írja le kombinált formában: a rotor kerületi sebességét (v_t), az őrlőtest sűrűségét (ρ_{GM}) és méretét (d_{GM}). Tehát a fajlagos energia és az igénybevételi energia a két legfontosabb befolyásoló tényező a rideg anyagok őrlésekor keverőmalomban: minden egyes igénybevételi energiára meghatározott kapcsolat áll fenn a termék finomsága és a fajlagos energia között. Példaképp a következő ábra (3. ábra) a fajlagos őrlési munka és a medián érték valamint az x_{90} jellemző szemcseméret kapcsolatát mutatja be mészke esetén. Az igénybevételi energia körülbelül $0,9 \cdot 10^{-3}$ J (Kwade & Schwedes 2007).



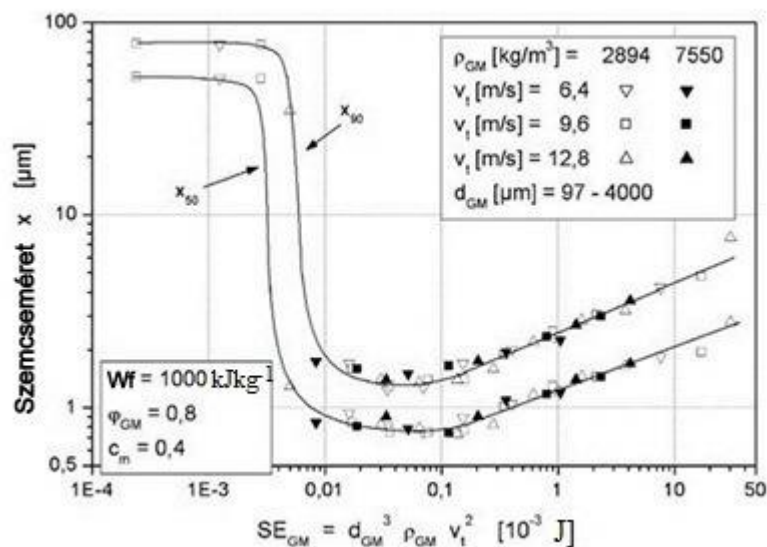
3. ábra: A fajlagos őrlési munka a termék(mészke) finomságának függvényében, ha az igénybevételi energia kb. $0,9 \cdot 10^{-3}$ J (Kwade & Schwedes 2007)

A 2 µm medián szemcseméretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munkát ábrázolja a 4. ábra az igénybevételi energia függvényében. Kis igénybevételi intenzitásnál nagymértékű fajlagos őrlési munka szükséges, mert az igénybevételi intenzitások túl kicsik a hatékony őrléshez, és ezért nagyszámú igénybevételi esemény szükséges.



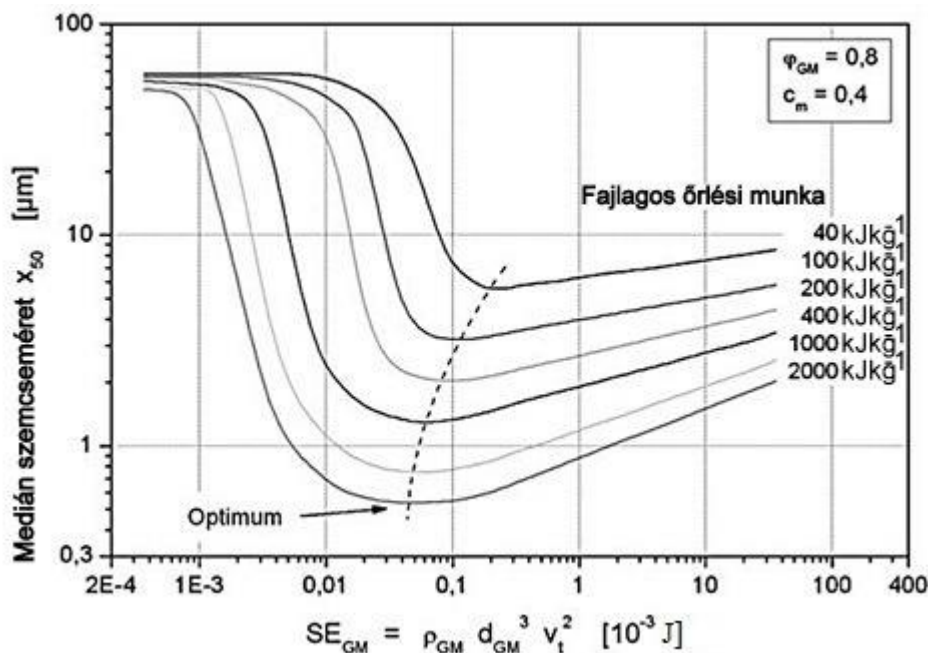
4. ábra: 2 μm medián méretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munka az igénybevételi energia függvényében (Kwade & Schwedes 2007)

A termék finomságot adott fajlagos őrlési munka esetén is lehet ábrázolni az igénybevételi energia függvényében. Az 5. ábra az előállított x_{50} és x_{90} értékeket ábrázolja 1000 kJkg^{-1} fajlagos őrlési munka esetében az igénybevételi energia függvényében.



5. ábra: Az igénybevételi energia hatása a termék finomságára 1000 kJkg^{-1} fajlagos őrlési munka esetén (Kwade & Schwedes 2007)

Különböző fajlagos őrlési munka esetén különböző kapcsolat áll fenn az igénybevételi energia és a termék finomsága között, ezért az igénybevételi energiának különböző optimum értékei léteznek. A 6. ábra a termék medián értékét mutatja az igénybevételi energia függvényében, hat különböző nagyságú fajlagos őrlési munka esetében.



6. ábra: A termék finomsága, az igénybevételi energia és a fajlagos energia közötti kapcsolat (Kwade & Schwedes 2007)

A 6. ábra a termék medián értékét mutatja az igénybevételi energia függvényében, hat különböző nagyságú fajlagos őrlési munka esetében.

2.3.2 Szemcsére vonatkoztatott igénybevételi modell

Egy szemcse igénybevételének eredménye többek közt attól függ, hogy mekkora az átvitt energia mennyisége a szemcse méretéhez vagy tömegéhez viszonyítva. Ezért ahhoz, hogy jellemezni tudjuk egy szemcse őrlését vagy diszpergálását, meg kell vizsgálni, hány darab és milyen méretű szemcsék vannak igénybe véve egy igénybevétel esetén. Ezt a megfontolást követi az ún. szemcsére vonatkoztatott igénybevételi modell (Kwade 1999).

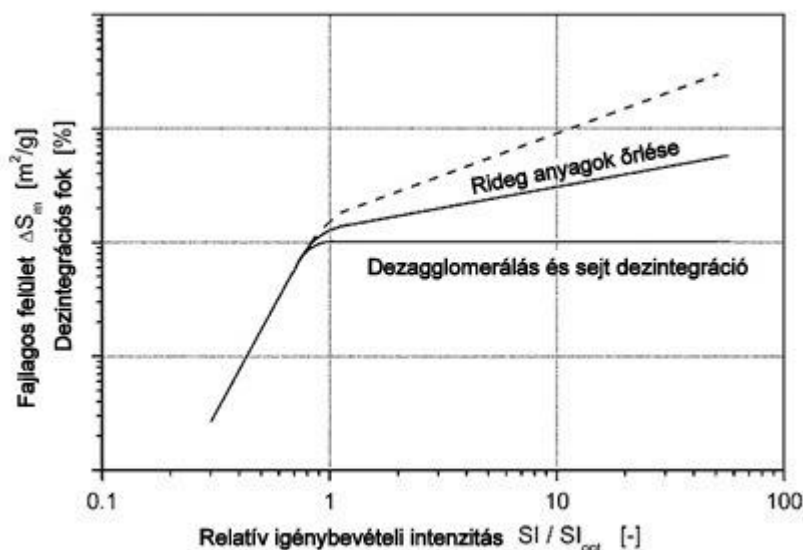
Egy bizonyos méretű feladott szemcse esetén a termék elért minőségét és finomságát egy őrlési vagy diszperziós folyamat során meg lehet határozni az alábbiak alapján:

- milyen az igénybevétel módja (pl. ütés, nyomás vagy nyírás)
- milyen gyakran van igénybevételnek kitéve az egyes feladási szemcse és a belőle letört részecskék, azaz a feladási szemcse igénybevételi száma, SN_F
- milyen nagy a fajlagos energia, vagy erő az egyes igénybevételi eseménynél, azaz az igénybevételi intenzitás az egyes igénybevételi eseménynél, SI (Kwade 1999).

A valós őrlési folyamatokban a feladott szemcséket és a belőlük keletkezett részecskéket gyakran nem egyenlő igénybevételi intenzitás éri, ezért az igénybevételi események száma és az igénybevételek intenzitása csak eloszlással jellemezhető, nem pedig egy-egy számmal. Mindkét eloszlás – az SN_F és az SI – az üzemeltetési paraméterektől függ. Az igénybevételek számának az eloszlás szélességét már a fentiekben meghatározták a részecskék malomban töltött tartózkodási idejének eloszlásával. Az igénybevételek intenzitásának az eloszlás tartománya legtöbbször attól függ, hogy az igénybevételi energiák helyileg és időben hogyan

térnek el. Ezeknek az eloszlásoknak a pontos meghatározása bonyolult, de lehetséges numerikus módszerekkel (Kwade & Schwedes 2007).

Az igénybevételi események számának a hatása a termék minőségére egyértelmű: ha nő az igénybevételi események száma egy feladott szemcsére vonatkoztatva, a termék minősége vagy finomsága nő. Ezzel ellenében az igénybevételi intenzitás meghatározza, hogy mennyire hatékony a termékre átvitt fajlagos energia átalakulása a termék minőségére és a termék finomságára. A 7. ábra bemutatja az igénybevételi intenzitás alapvető hatását a termék finomságára, ha egyetlen szemcsét éri az intenzitás (Kwade & Schwedes 2007).



7. ábra: Fajlagos felület és dezintegráció mértéke a relatív igénybevételi intenzitás függvényében (Kwade & Schwedes 2007; Rácz 2012b)

Itt a fajlagos felület ΔS_m vagy a dezintegráció mértéke (mikroorganizmusok esetén) van ábrázolva a relatív igénybevételi intenzitás függvényében SI/SI_{opt} . A relatív igénybevételi intenzitást az igénybevételi intenzitás (SI) és az optimális igénybevételi intenzitás (SI_{opt}) hányadosaként definiálták. Az igénybevételi intenzitás optimum és az energiafelhasználás maximum, amikor az energia pontosan elegendő a szemcse eltöréséhez, vagy az agglomerátum dezagglomerálásához vagy a mikroorganizmus dezintegrálásához. Ha az igénybevételi intenzitás kisebb ($SI/SI_{opt} < 1$), akkor a termék finomsága nő az igénybevételi intenzitással mindhárom alkalmazás (a szemcse eltörése, az agglomerátum dezagglomerálása és a mikroorganizmus dezintegrálás) esetében (különböző meredekséggel) (Kwade & Schwedes 2007).

Ha az igénybevételi intenzitás nagyobb ($SI/SI_{opt} > 1$) akkor a három alkalmazás esetén az alábbi eltérések alakulnak ki. Egy ideális dezagglomerációs folyamatban egy bizonyos igénybevételi intenzitás kezdetén az agglomerátumok szétbomlanak a primer szemcsékre. Ebben az esetben a fajlagos felület állandó, mivel az agglomerátum már teljesen dezagglomerált annál a bizonyos igénybevételi intenzitásnál, amit a továbbiakban optimális igénybevételi intenzitásnak nevezünk. Ugyanez érvényes a mikroorganizmusok dezintegrálására, ha minden mikroorganizmus már dezintegrálódott az optimális igénybevételi intenzitásnál. A sejt

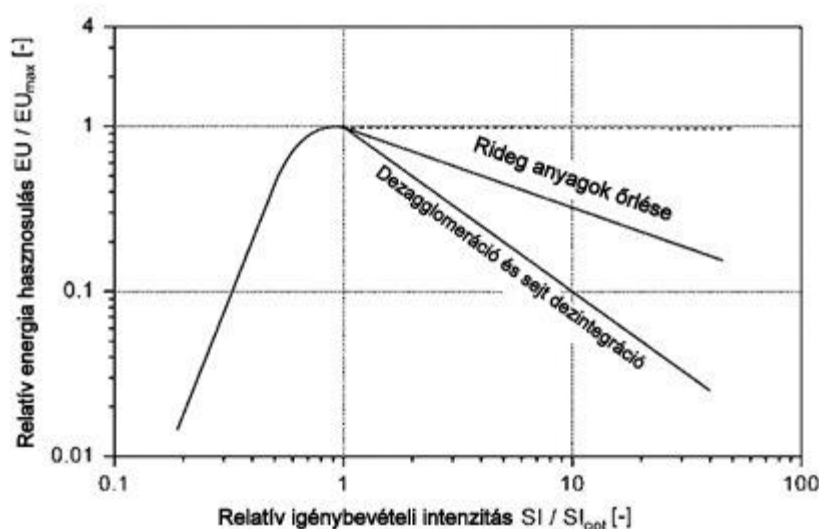
deintegráció azt jelenti, hogy a sejt fala megtört, és a sejt tartalma távozik a sejtől. Ezzel ellentétben rideg anyag őrlésekor a fajlagos felület tovább nő az igénybevételi intenzitással, de általában kisebb meredekséggel, mivel az energia hasznosulás kisebb, mint az optimális igénybevételi intenzitás esetén. Minél nehezebben őrlhető a feladott anyag, annál meredekebb a görbe. Így két szélsőséges esetet különböztethetünk meg:

- a felső határ mentén a fajlagos felület az igénybevételi intenzitással arányosan nő, ebben az esetben a görbe meredeksége 1.
- az alsó határ esetén, mely megegyezik a dezagglomerálási folyamattal, az egyenes meredeksége 0 (Kwade & Schwedes 2007).

Rideg anyagok valós őrlése esetén e két határgörbe között mozog a kapott eredmény.

$$\Delta S_m \propto \left(\frac{SI}{SI_{opt}} \right)^a \quad (3)$$

Ha $a = 0$, dezagglomeráció/dezintegráció, ha $0 < a < 1$ rideg anyag őrlése játszódik le. A termék finomsága helyett az energiahasznosulást lehet még alkalmazni az igénybevételi intenzitás hatásának bemutatására (8. ábra) (Kwade & Schwedes 2007).



8. ábra: A relatív energia hasznosulás a relatív igénybevételi intenzitás függvényében (Kwade & Schwedes 2007; Rác 2012b)

Az energiahasznosulás (EU) definiálható, mint az előállított új fajlagos felület ΔS_m és az ehhez szükséges fajlagos energia (E_m) aránya, azaz

$$EU = \frac{\Delta S_m}{E_m} \quad (4)$$

Ha egy szemcsét egyszer tettünk ki igénybevételnek, az igénybevételi intenzitás összhangban van az igénybevételhez szükséges fajlagos energiával, tehát az energiahasznosulás

megegyezik $\Delta S_m/SI$ -vel. Az optimális igénybevételi intenzitás esetén (SI_{opt}) az energiahasznosulás maximum értékkel rendelkezik, amivel egy bizonyos fajlagos felület előállítható minimális fajlagos energiával (Kwade & Schwedes 2007).

$$\frac{EU}{EU_{max}} \propto \left(\frac{SI}{SI_{max}} \right) \quad (5)$$

Az optimumnál mindkét érték 1-et vesz fel.

2.3.2.1 Szemcsére vonatkoztatott igénybevételi szám

Szakaszos üzemű őrléskor a feladásban lévő szemcsét érő igénybevételek körülbelüli száma (SN_F) meghatározható az őrlőtestek ütközésének számából (N_C), a szemcse befogásának és törésének valószínűségéből (P_S) és a feladásban lévő szemcsék számából (N_P) (Rácz 2012a; Kwade & Schwedes 2007):

$$SN_F = \frac{N_C \cdot P_S}{N_P} \quad (6)$$

Az őrlőtestek ütközési számára következtethetünk a következő összefüggésből:

$$N_C \propto n \cdot t \cdot N_{GM} \propto n \cdot t \cdot \frac{V_{GC} \cdot \varphi_{GM} \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(\frac{\pi}{6}\right) \cdot d_{GM}^3} \quad (7)$$

ahol

- n a forgórész fordulatszáma [1/s];
- t őrlési idő [s]
- V_{GC} őrlőtégely térfogata [m^3]
- φ_{GM} őrlőtest töltési fok [-]
- ε őrlőtestek halmaz-porozitása [-]
- d_{GM} őrlőtestek átmérője [m]
- N_{GM} őrlőtestek száma az őrlőtérben [db].

A fenti összefüggések érvényességének feltétele, hogy a forgórész sebességének növelésével, az őrlőtestek számának változtatásával és egyéb paraméterekkel az őrlőtestek mozgásának módja ne változzon jelentősen. Becker és Kwade (Becker et al. 2001) szerint mindez körülbelül addig áll fenn, amíg az őrlőtest töltési fok szélsőségesen nem változik. Kwade (Kwade & Schwedes 2007) rámutatott, hogy az őrlőtest-ütközések száma hatványozottan nő az őrlőtest töltési fok növelésével. Továbbá az őrlőtestek ütközésének száma változik a szuszpenzió viszkozitásával és ezáltal a termék finomságával.

Rideg anyagok őrlése esetén az igénybevételi szám:

$$SN_F \propto \frac{\varphi_{GM}(1-\varepsilon)}{\{1-\varphi_{GM}(1-\varepsilon)\} \cdot c_V} \cdot \frac{n \cdot t}{d_{GM}^2} = C \cdot \frac{n \cdot t}{d_{GM}^2} \quad (8)$$

ahol

$$C = \frac{\varphi_{GM}(1-\varepsilon)}{\{1-\varphi_{GM}(1-\varepsilon)\} \cdot c_V} \quad (9)$$

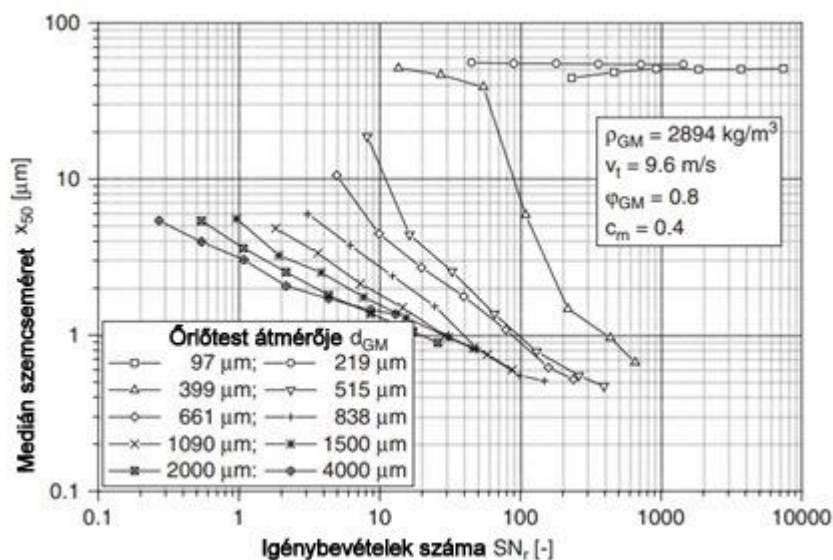
Tehát az igénybevételek száma eltérő a dezagglomerálás és dezintegrálás esetén, valamint a rideg anyagok őrlése esetén. Dezagglomerálás és dezintegrálás esetén az őrlőtest átmérőjével fordítottan arányos, míg rideg anyagok őrlése esetén az őrlőtest átmérőjének négyzetével fordítottan arányos.

Az igénybevételek száma függ az őrlési időtől (t_{grind}), a forgórész sebességétől (n) és az őrlőtest méretétől (d_{GM}).

Ha a szilárd anyag koncentrációját és az őrlőtest töltési fokát állandó értéken tartják, akkor a továbbiakban a redukált igénybevételi számot SN_r használják az igénybevételek számának számításakor:

$$SN \propto SN_r = n \cdot t_{grind} \cdot \left(\frac{x}{d_{GM}}\right)^2 \quad (10)$$

A 9. ábra mutatja a termék finomságát az igénybevételek számának függvényében, különböző méretű őrlőtestek esetén.



9. ábra: Az őrlőtest méretének hatása a termék finomságának és a relatív igénybevételi számának kapcsolatában (Kwade & Schwedes 2007)

A 9. ábra mutatja, hogy a termék finomságának és az igénybevételek számának függvényében nem írható le a rideg anyag őrlése egy görbével, ha az őrlőtest mérete változó paraméter. Ez az eredmény nem meglepő, ugyanis állandó őrlési idő esetén az őrlőtest méretével nemcsak az igénybevételi események száma, hanem az igénybevételi energia is változik. Nagyon kis őrlőtestek (97-219 μm) alkalmazásakor az őrlés intenzitása is kicsi. Itt közel semmilyen őrlést nem lehet elérni annak ellenére, hogy az igénybevételek száma nagy, mert az igénybevételi energia túl kicsi ahhoz, hogy a feladott szemcse eltörjön. A közepes méretű őrlőtestek (399-661 μm) használatakor az igénybevételi intenzitás is közepes az elején, pl. amikor a kis igénybevételi számoknál csak egy kis őrlési folyamat zajlik, mert az igénybevételi energia kicsi. Itt több igénybevétel szükséges az őrléshez. Miután a feladott szemcsék eltörtek, a letört részecskék már elég kicsik, hogy gyorsan tovább aprózódjanak a közepes őrlőtestekkel. A nagy őrlőtestek (838-4000 μm) használatával az igénybevételi intenzitás is megfelelően nagy, az igénybevételi energia már az őrlési folyamat kezdetén elegendő a feladott szemcsék gyors eltöréséhez (Kwade & Schwedes 2007).

Az őrlőtest méret hatásához hasonlóan, a rotor kerületi sebessége és az őrlőtest sűrűsége is hatással van az igénybevételi energiára. Mivel a rideg anyagok őrlésekor az igénybevételi energia befolyásolja az eltört részecskék szemcseméret eloszlását, csak egy állandó értékű igénybevételi energia létezhet a termék finomságának és az igénybevételi szám függvényében.

2.3.2.2 Igénybevételi intenzitás

Két őrlőtest közötti szemcse igénybevételekor nemcsak a szemcse, hanem az őrlőtest is deformálódik. Emiatt az őrlőtestben felhalmozódott energiát nem teljes mértékben lehet a szemcse őrlésére használni. Az energia egy része az őrlőtest deformálódására használódik. Ez az energia lágy és közepesen kemény rideg anyagok őrlése esetén nem jelentős, ezért elhanyagolható. Ebben az esetben az őrlőtest és a feladott anyag Young modulusát nem veszik számításba az igénybevételi energia számításakor.

Az igénybevételi intenzitás számításakor használható az ún. igénybevételi energia SE_{GM} , ha a feladott anyag ugyanaz állandó szemcseméret eloszlással.

$$SI \propto SE_{GM} = d_{GM}^3 \rho_{GM} v_t^2 \quad (11)$$

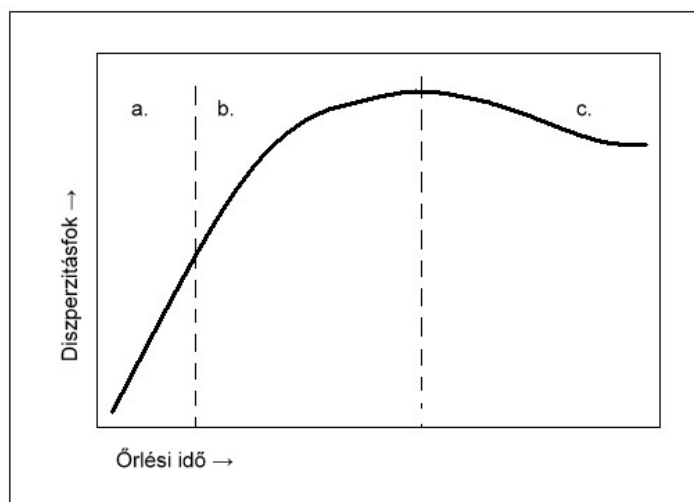
2.4 Mechanokémiai jelenségek és kísérleti eredmények a nedves keverőmalmi őrlés területén

Az elmúlt 100 évben számos kísérlet történt, hogy pontosan definiálják a mechanokémiát (Baláz et al. 2013). A mechanokémia történetével az alábbi irodalmak foglalkoznak részletesebben: (Baláz et al. 2013; Boldyrev 2006; Takacs 2013). Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) szerint (Nic et al. 1997) a *mechanokémiai reakció* mechanikai energiával indukált kémiai reakció. A *mechanikai aktiválás* szorosan kapcsolódik és jellemzi a reaktivitás növekedését, mialatt a kémiai összetétel változatlan marad (Butyagin 1984). A különböző definíciók közös jellemzője, hogy a rendszer fizikai-kémiai tulajdonságai (szerkezet és reaktivitás) megváltoznak mechanikai munka hatására. Annak ellenére, hogy az elmúlt évtizedekben számos tanulmányt publikáltak a mechanokémia területén, az érintett mechanizmusok átfogó megértése még távolról sem teljes. Az általános fogalom „mechanikai változás hatására bekövetkező aktiválás”, amely egyértelműen magában foglalja az új felületek és hibahelyek keletkezését, úgy tűnik, hogy egyesíti ezt a széles és változatos kutatási területet (Boldyrev 2006). A komplexitást növeli a témában a vizsgált anyagok sokfélesége (fémes és nem-fémes, szerves és szervetlen, rideg és nem rideg, hidratált és nem-hidratált, porózus és nem porózus, stb.), a különböző malmok alkalmazása (mechanizmusok, energia, intenzitás, környezet, stb.), és az aktivált anyag jellemzésére szolgáló elérhető eszközök korlátai (Baláz et al. 2013; Molchanov & Buyanov 2000; Steinike & Hennig 1992; James et al. 2012; Sepelak et al. 2013; Beyer & Clausen-Schaumann 2005; Burmeister & Kwade 2013; Boldyrev 2006; Takacs 2013). Továbbá különböző tudományos közösségek sajátos kifejezéseket használnak (pl. mechanikai ötvözés, mechanokémiai szintézis, mechanofúzió vagy reakció-őrlés), ami a téma megértését még inkább összezavarhatja. Tehát még mindig kihívást jelent a különböző paraméterek szisztematikus összefüggéseinek, valamint a termék strukturális sajátosságainak előrejelzése.

Törésmechanikai nézőpontból mechanikai igénybevétel hatására feszültséggel rendelkező területek keletkeznek. Az így átvitt mechanikai energiát az anyag rugalmasan tárolja, mely különböző relaxációs csatornákon keresztül felszabadulhat, mint pl. viszko-plasztikus Miskolci Egyetem

áramlás, hőfelszabadulás, hibahelyek és felületi csoportok keletkezése, kémiai reakciók, amorfizáció, fázisátalakulások valamint új és reaktív felületek keletkezése (Boldyrev 2006). Általánosan elfogadott, hogy a jelentős igénybevételeket inkább bolygómalmokban (Burmeister & Kwade 2013) állítanak elő, amely száraz vagy nedves üzemmódban előfeltétele a mechanokémiai reakcióknak és aktiválásnak.

Különösen az agyagásványok esetében van fontos szerepe a kapilláris víznek és a kémiailag kötött víznek (a felületen és a pórusokban). Avvakumov és szerzőtársai (Avvakumov et al. 2001) a hidratált oxidok fokozott mechanokémiai reaktivitását emelte ki, az oxidos komponensekhez képest. Juhász és Opoczky (Juhász & Opoczky 1990) az ún. *mechanokémiai kapilláris reakciókat* tárgyalja, amelyek olyan szilárd anyagok közt lejátszódó reakciók, melyeket a kapilláris víz jelenléte tesz lehetővé. Száraz őrlés esetén a diszperzitásfokot ábrázolva az őrlési idő függvényében - a részecskék kölcsönhatásának figyelembevételével - (Juhász & Opoczky 2003), az őrlés három szakaszát különböztethetjük meg. (1) A Rittinger szakaszt (10. ábra a.), melyben az aprításra felhasznált munka közelítőleg arányos a keletkezett felülettel, és a részecskék kölcsönhatása még elhanyagolhatóan kicsi. Ebben a szakaszban az őrlhetőséget majdnem kizárólag az őrlendő anyag egyedi tulajdonságai befolyásolják. (2) Az aggregáció szakaszában (10. ábra b.) a fajlagos felület növekedése már nem lineárisan növekszik az őrlésre fordított munka függvényében – elsősorban a részecskék kölcsönhatása következtében. (3) Az agglomeráció szakaszában (10. ábra c.) a diszperzitásfok növekedése minimumra csökken, majd teljesen megszűnik, sőt egyes anyagok esetén a diszperzitásfok csökkenése következik be. Többnyire ebbe a tartományba esnek az anyag kristályszerkezeti, mechanokémiai változásai is. A diszperzitásfok változása ebben a szakaszban elveszti jelentőségét (Juhász & Opoczky 1990)(Boldyrev 2006).



10. ábra: A diszperzitásfok változása az őrlési idővel (Juhász & Opoczky 2003)

A mechanokémiai aktiválást használják a hidrometallurgiában, az ásványelőkészítésben, a mechanikai ötvözésben vagy a hulladék újra hasznosításban, ahol a kilúgzó folyamatok hatékonyságát növelni szeretnék mechanokémiai módszerekkel (Kumar et al. 2005;

Suryanarayana 2001; Khodakov 1963). Eltekintve néhány ritka tanulmánytól, amelyekben üvegszerű anyagokon végeztek kísérleteket (Yuan et al. 2012; Sasai et al. 2008); a kioldás egy külön folyamat, ahol a célra kifejlesztett reaktív környezetet alkalmaznak. További gyakorlati alkalmazásai a mechanokémiai jelenségeknek és a mechanokémiai aktiválásnak pl. új anyagok szintézise, valamint in-situ funkcionális felületképzés őrlés során (Baláz et al. 2013). Mivel a keverőmalmok nagyobb fajlagos felület-növekedést biztosítanak, emiatt is használják a finom őrlés területén (Baláz et al. 2013; Juhasz & Opoczky 1990; Wang & Forssberg 1995). A folyadékfázisban a részecskék aggregálódását és agglomerálódását meg lehet előzni. A kisebb őrlőtestek hatékonyak a friss felületek létrehozásában (Mende et al. 2003b; Knieke et al. 2010). Ugyanakkor, részben nem szándékosan mechanokémiai átalakulásokra kerülhet sor bármilyen berendezésben szilárd anyag őrlése során (száraz vagy nedves körülmények közt): a méretcsökkenést még a törés előtt nyomás és/vagy nyírás és súrlódás kíséri. Ennek köszönhetően a fizikai méretcsökkenést – különösen az ultrafinom őrlés területén (Knieke et al. 2009; Armstrong et al. 2009) - mechanokémiai jelenségek kísérhetik (Romeis et al. 2016). A keverőmalmokban lezajló mechanokémiai folyamatokról Romeis és szerzőtársai (Romeis et al. 2016) írtak összefoglaló tanulmányt. Rámutattak, hogy a folyadék fázis befolyásolja a termék tulajdonságait, pl. a szemcseméretet, porozitást, a részecskék alakját, szerkezetét, kémiai összetételét és a felületen lévő molekuláris végződéseket. Ha az őrlés vizes közegben zajlik, a szilárd anyagok reaktivitásának növekedése a vizes fázisban való oldódás jelentős növekedéseként nyilvánul meg. Összességében a folyékony diszperziós közeget, amely oldószerként működhet, egy új üzemelési paraméterként vezették be (Romeis et al. 2016).

2.4.1 Zeolitok mechanikai aktiválása

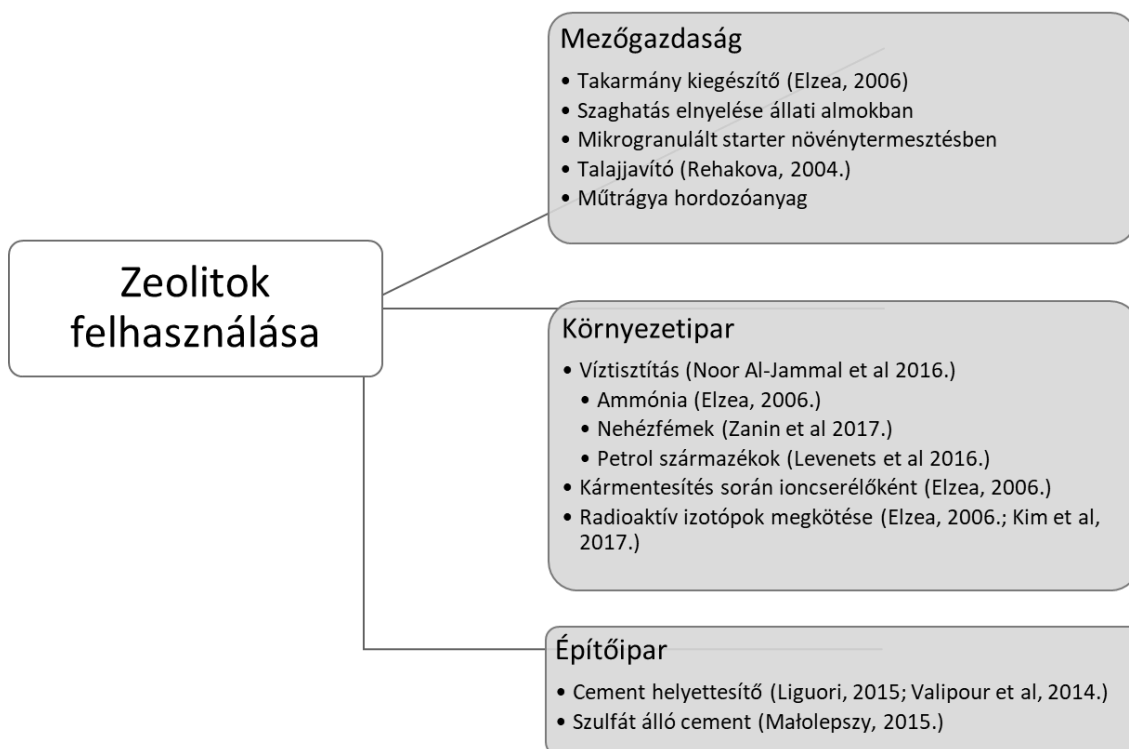
Manapság több mint 150 különböző típusú zeolitot szintetizáltak, valamint több mint 50 típusát találták a természetben. A leggyakoribb zeolit alkotó ásvány a klinoptilolit, leginkább vulkáni üledékes kőzetekben található. A klinoptilolitban gazdag tufák kereskedelmi szempontból kedvező tulajdonságúak, mivel nagy mennyiségben előforduló ásványi anyagok. Jól ismert, hogy a zeolitok alkalmazhatóak, mint tisztító és szétválasztó eljárás alapanyaga a szennyezett vizek NH_4^+ (Kogel et al. 2006) és nehéz kationok (réz, króm és stroncium) (Zanin et al. 2017; Levenets et al. 2016) eltávolítása során. Továbbá alkalmazható, mint akvakultúra, talaj műtrágya, kondicionáló, valamint állati takarmány (Kogel et al. 2006; Reháková et al. 2004). Ezenfelül még egészségügyi (Pavelić et al. 2000; Carretero et al. 2014) és energetikai (Hannus 2012; Al-Jammal et al. 2016) célú alkalmazásai is ismertek.

A zeolitok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a vázukat alkotó AlO_4^{5-} és SiO_4^{4-} tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, amelyeket a természetbeni keletkezés és a mesterséges előállítás során egyaránt vízmolekulák töltenek ki. Ha a zeolitokat néhány száz °C-ra melegítik, a víz eltávozik (aktiválás), így több száz m^2/g felületű szelektív adszorbenshez jutunk (Hannus 2012; Dyer 1988).

A zeolit struktúrájából adódó molekuláris méretű (30-100 nm) térrész alkalmas kationok Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} és Ca^{2+} , különböző fém kationok és átmenetifém-ionok (Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) (Uddin 2017; Levenets et al. 2016; Zhao et al. 2016; Zanin et al. 2017; Kim et al. 2017)

valamint molekulák és ion csoportok (H_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , NO_3^-) megkötésére (Uzunova et al. 2009; Montalvo et al. 2012; Terzić et al. 2017).

A zeolitok könnyű hozzáférhetősége, valamint a használatuk költséghatékonysága arra készíti a kutatókat, hogy vizsgálják a fizikai-kémiai és szerkezeti tulajdonságait (pl. adszorpciós és molekula szita aktivitás, hőállóság, mikroporozus molekula szerkezet), valamint találjanak új alkalmazási területeket (Kusuma et al. 2013; Terzić et al. 2015; Rida et al. 2013; Musyoka et al. 2014).



11. ábra: Zeolitok felhasználásának főbb területei

Az atomreaktorok működtetése során a hűtővizekben a ^{137}Cs és a ^{90}Sr mennyisége szaporodhat fel, megkötésük és eltávolításuk ioncserélőkkel történik. Az így koncentrált radioaktív hulladékot betonba ágyazva tárolják. A kutatási eredmények azt mutatták, hogy ha zeolitokkal végzik az ioncserét, akkor később a betonból való kioldódás veszélye sokkal kisebb egy alumínium-szilikát (zeolit) esetén, mint szerves ioncserélő műgyantát használva (Dyer & Keir 1984).

Eltételezve attól, hogy a kation csere képessége alapvető fontosságú az adszorpciós képessége szempontjából, és egy bizonyos fokú puccolános reaktivitással is rendelkezik (Elizalde-González et al. 2001), a termikus stabilitása egy másik fontos jellemzője a zeolitnak, ha olyan kompozit anyagokban használják, amelyek magas hőmérsékletnek vannak kitéve. Ezáltal a zeolitoknak széles felhasználási lehetőségei ismertek az építési kompozitokban (Vejmelková et al. 2015; Najimi et al. 2012; Albayrak et al. 2007), valamint a környezetvédelem területén, mint szennyvíz tisztító vagy nehézfém megkötő (Gómez-Hortigüela et al. 2014).

Az utóbbi időben jelentősen növekvő érdeklődés alakult ki a nanozeolitok alkalmazása kapcsán a hagyományos mikron méretű anyagokkal szembeni előnyei miatt. Más szóval a részecske méret csökkenése (1) nagyobb fajlagos felületet eredményez; (2) rövidebb diffúziós útvonalakat; (3) csökkenő tömeg- és (4) hőátadási ellenállást biztosít a katalitikus és szorpciós alkalmazások esetén (Charkhi et al. 2010).

A zeolitot alkotó ásványok kristályméretének szabályozása alapvető fontosságú a hatékony felhasználásuk érdekében már létező, valamint további potenciális alkalmazásuk körében. A kisebb kristályok előnyösek a következő alkalmazások esetén: katalízis, diffúzió, adszorpció, ioncsere képesség stb. Nagyobb katalitikus hatékonyság, gyorsabb diffúzió és nagyobb külső fajlagos felület érhető el kisebb zeolit kristályok esetén (Kosanović et al. 2004). Másrészt a nagyobb kristályok más célokra lehetnek kedvezők. Az alakszelektív katalízisek során nagyobb szelektivitás érhető el, mivel egyre több információ áll rendelkezésre a kristályszerkezet, a belső kristálydiffúzió és az adszorpcióról, amelyek felhasználásával lehetővé válik nagyobb kristályok alkalmazása (Akçay et al. 2004; Warzywoda et al. 1999).

A zeolit kristályok méretének csökkentésére két módszer alkalmazható. Az egyik módszer, ha szintetikus zeolitot állítunk elő, és a szintézis során bizonyos paramétereket változtatunk, pl. keverés vagy alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása (Valtchev et al. 1995; Jülide Köroğlu et al. 2002; Lechert & Kacirek 1993; Çetin et al. 2001; Gontier & Tuel 1996). A másik módszer, ha a szintetikus vagy természetes zeolitot őrljük (Akçay et al. 2004). Különböző típusú zeolitokkal végeztek őrlési kísérleteket, mint pl. a zeolit Y, X, A, L, ZSM-5 és mordenit (Kosanović, Bronić, et al. 1995; Kosanović et al. 1996; Kharitonov et al. 1995; Huang et al. 1995; Zielinski et al. 1995; Xie & Kaliaguine 1997), amelyek során a zeolitok tulajdonságai kedvezően változtak. Az őrlés hatására a zeolit szemcsék mérete és a kristályossága is csökkent, végül röntgen amorf anyaggá alakult. A kristályszerkezet összeomlása néhány esetben kívánt cél lehet, ami javítja a katalitikus teljesítményét (Xie & Kaliaguine 1997; Huang et al. 1995). Ugyanakkor úgy tűnik, nem lehetséges felhasználni az őrlött zeolit mintákat más alak-szelektív alkalmazások esetén - amelyek a zeolitra jellemzőek -, mint az adszorpció, szeparáció és az alak-szelektív katalízis (Akçay et al. 2004).

Terzić és szerzőtársai célja volt, hogy vizsgálja a zeolit kémiai összetételének és az őrlési paraméterek hatását az aktivált termék minőségi paramétereire, mint pl. szemcseméret-eloszlás, fajlagos felület, kation cserélő kapacitás, zsugorodás, olvadáspont, porozitás, szilárdság és vízfelvétel (Terzić et al. 2017). A tanulmány várható eredményeként a mechanikai aktiválás optimalizálását tűzték ki annak érdekében, hogy a zeolit megfelelő fizikai-kémiai, termikus és morfológiai tulajdonságokkal rendelkezzen, mint nagy hozzáadott értékű kötőanyag és adszorbens az építési kompozitokban (Terzić et al. 2017).

A következő táblázatban (1. táblázat) összegyűjtöttem néhány példát a zeolitok mechanikai aktiválásával kapcsolatban. Kiemeltem, hogy az egyes tanulmányokban milyen zeolitot vizsgáltak, a vizsgálat mérési és analitikai módszereit, valamint a kutatás célját és az eredményeket.

1. táblázat: Zeolitok mechanikai aktiválásával foglalkozó szakirodalmak összefoglaló táblázata

<i>Forrás</i>	<i>Zeolit típusa</i>	<i>Őrlés üzemmódja</i>	<i>Malom típusa</i>	<i>Analitikai módszerek</i>	<i>Célok és eredmények</i>
<i>(Kasai et al. 1994)</i>	Mordenit és klinoptilolit tartalmú természetes zeolit (japán)	Száraz őrlés ($t_g=15-360$ min)	Bolygó malom	BET, SEM (páztázó elektronmikorszópi), TG-DTA (termogravimetria és különböző termikus analízisek), XRD, FTIR, Cs ⁺ adszorpció	Az XRD-vel kimutatható a kristályszerkezet összeomlása. A zeolit csatornák nem mentek tönkre teljesen, de a csatornák hálózatos szerkezete deformálódott és/vagy tönkrement.
<i>(Zolzaya et al. 2011)</i>	Klinoptilolit és heulandit	Száraz őrlés ($t_g=2-20$ min)	Rezgő malom	XRD, SEM, BET, F(x)	A mechanikai aktiválással a kation csere képesség nőtt.
<i>(Ozkan et al. 2009)</i>	Klinoptilolit (török)	Száraz és nedves őrlés	Golyós malom	F(x) – szítálással, szimuláció	A zeolit nedves üzemű őrlésének kinetikai vizsgálata, ennek összevetése a száraz üzemű őrléssel. ($x=850-300 \mu\text{m}$)
<i>(Akçay et al. 2004)</i>	Zeolite HY	Nedves őrlés ($t_g=1-14$ h)	Szegvary attritor	XRD, adszorpciós képesség, TGA	A szemcseméret csökkentésével hogyan változik a kristályszerkezet.
<i>(Kosanović et al. 1993; Kosanović, Cizmek, et al. 1995; Kosanović, Bronić, et al. 1995;</i>	Zeolit A, zeolit X és szintetikus mordenit	száraz őrlés	Bolygó malom	XRD, FTIR, SEM, Ca ²⁺ és Cs ⁺ kationcsere képesség	A kristályosság és a kation-csere képesség csökkent, az oldhatóság növekedett a Si-O-Si és Si-O-Al kötések

<i>Kosanovi?? et al. 1995)</i>					felszakadása következtében.
<i>(Terzić et al. 2017)</i>	7-féle természetes klinoptilolit	száraz őrlés	Retsch ultra centrifugál malom	XRD, TG-DTA, SEM	Építési kompozitokban alkalmazni a mechanikailag aktivált zeolitot. Az aktiválás optimalizálása.
<i>(Burris & Juenger 2016)</i>	Klinoptilolit (USA, Texas)	száraz őrlés	Golyós malom	XRF, XRD, F(x), SSA, Pórus(x), Ca(OH) ₂ mennyisége	Zeolit, mint cement adalékanyag reaktivitásának növelése őrléssel, x ₅₀ =7-9 μm maximum
<i>(Charkhi et al. 2010)</i>	klinoptilolit gazdag tufa (Irán)	Száraz (t _g =10-20 min) és nedves (t _g =2-4 h) őrlés	Bolygó malom	SEM, XRD, F(x)	Az őrlmények szemcseméret eloszlásai 100 nm-től 30 μm-ig terjedtek. A kristályosság 55-100%-kal csökkent.

A táblázat alapján megállapítható, hogy mechanikai aktiválással elérhető a kívánt fizikai-kémiai viselkedés, például növelhető az adszorpciós képesség, növelhető a fajlagos felület, és a reaktivitás. Ennek következtében kötőanyagként és/vagy ioncserélőként jobb hatásokkal alkalmazható.

Ugyanakkor az eddig még nem jelent meg olyan tanulmány, amely a zeolitok szisztematikus vizsgálatáról szólna keverőmalomban, nedves körülmények közt, komplex módon vizsgálva az anyag diszperzitás-, strukturális-, és transzport tulajdonságainak változását, ahol a technológia optimalizálásával tudatosan szabályozták volna a végtermék jellemzőit.

2.5 Szuszpenzió reológiájának alapjai

A viszkozitás, más elnevezéssel a belső súrlódás egy gáz vagy folyadék (fluidum) belső ellenállásának mértéke a csúsztató feszültséggel szemben. A viszkozitás értelmezését elsőként Newton adta meg, aki feltételezte, hogy a rétegek párhuzamos és egyenletes áramlása esetén az elmozdulás irányával ellentétes irányú belső súrlódási erő (F) egyenesen arányos a súrlódó felületek nagyságával (A) és a sebességgradienssel (du/dy). Az arányossági tényező az adott gáz vagy folyadék anyagi minőségére jellemző állandó a dinamikai viszkozitás (η):

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{du}{dy} \quad (12)$$

Az F/A fizikai mennyiség a csúsztató feszültség τ , amelynek a segítségével a törvény az alábbi alakban is felírható:

$$\tau = -\eta \cdot \frac{du}{dy} \Rightarrow \eta = -\frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (13)$$

ahol $\dot{\gamma} = \frac{du}{dy}$, a sebességgradiens, más elnevezéssel nyírási sebesség.

Más megfogalmazásban a Newton-féle viszkozitási törvény kimondja, hogy az egyes rétegek közötti csúsztató feszültség egyenesen arányos a sebességgradienssel. A nem-newtoni folyadékoknál összetettebb összefüggés áll fenn a csúsztató feszültség és a sebességgradiens között. A viszkózus reológia jellemezhető, mint időtől függő vagy időtől független, és mint newtoni vagy nemnewtoni. A nemnewtoni reológia nem írható le a newtoni lineáris egyenlettel (Govier & Aziz 1972). A reológiai paraméterek anyagtól függő tényezők, melyek az adott fluidumot jellemzik. Az ásványelőkészítésben a következő reológiai modellek és paraméterek használatosak (2. táblázat) (Faitli 2012).

2. táblázat: A mérnöki gyakorlatban használt folyási modellek (Tarján 1997; Thomas 1965)

Folyási modell	Anyagegyenlet	Reológiai paraméter	Egyenlet sz.
Newtoni	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$	μ - abszolút viszkozitás	(14)
Bingham plasztikus	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$	τ_0 - nyugalmi határfeszültség η - merevségi tényező	(15)
Hatványfüggvénnyel jellemezhető $n > 1$ pszeudoplasztikus $n < 1$ dilatáló	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	K - konzisztencia index n - hatványkitevő	(16)

A reológiai paraméterek valódi anyagtulajdonságok, mivel azok meghatározzák a nyírófeszültséget egy adott nyírási sebesség esetén (a nyírófeszültség kiszámítható) egy áramló fluidum esetén. Ezzel szemben a látszólagos viszkozitás, amelyet széles körben alkalmaznak, nem egy anyagtulajdonság, inkább csak jellemzi az áramló közeget egy adott nyírási állapotban (Whorlow & Fung 1992).

$$\mu_a = \frac{\tau_i}{\dot{\gamma}_i} \quad (17)$$

ahol

μ_a látszólagos viszkozitás

Miskolci Egyetem

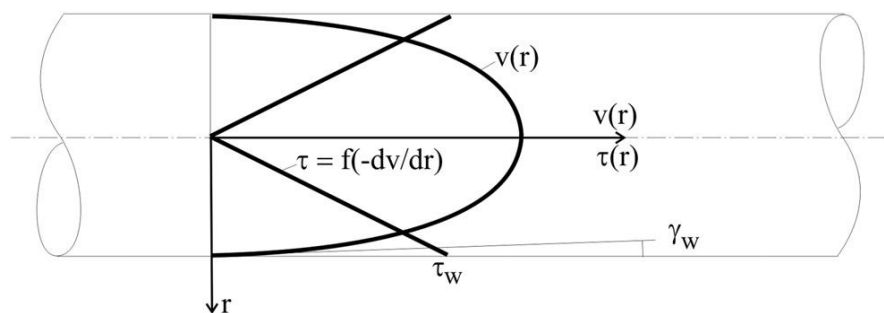
τ_i nyírófeszültség
 γ_i nyírási sebesség.

A finom szuszpenziók (1-100 μm) reológiájának mérésére a legalkalmasabb berendezés a cső-reométer. A mérés elve, hogy vízszintes egyenes csőben lamináris csőáramlás mellett kell az áramlási sebességet és a nyomásvesztéséget mérni (Faitli 2011). A mérés előfeltétele a zavarásmentes lamináris áramlás és az időben állandó sebesség. Newtoni folyadékok lamináris csőáramlása esetén a sebességprofil forgási paraboloid alakú, a nyomásvesztés pedig a Hagen-Poiseuille egyenletből számítható (Bobok 1987). A nyírófeszültség profil lineáris, mert a nyírófeszültség egyenesen arányos a sebességgel (10. ábra). A Hagen-Poiseuille egyenletet newtoni folyadék lamináris áramlásra az alábbiak szerint lehet felírni:

$$\frac{\Delta p \cdot D}{4 \cdot L} = \mu \cdot \frac{8 \cdot v}{D} \quad \tau_w = \frac{\Delta p \cdot D}{4 \cdot L} \quad \gamma_w = \frac{8 \cdot v}{D} \quad (18)$$

Ahol

$D=2 \cdot R$ a cső átmérője
 L a csőszakasz hossza
 Δp 1 és 2 keresztmetszetekben fellépő statikus nyomáskülönbség
 τ_w a csőfal mentén a nyíró ill. csúsztató feszültség
 γ_w fal menti nyírási sebesség.



12. ábra: Sebesség és nyírófeszültség profil lamináris newtoni csőáramlás esetén

Newtoni folyadék esetén a fal menti nyírási sebesség a csőfalon lévő sebességprofil tangense (12. ábra). Viszont, ha egy nem-newtoni folyadék áramlik a cső-reométerben, akkor a sebességprofil eltérhet a Hagen-Poiseuille által leírttól, ezért a $\frac{8v}{D}$ kifejezés nem lehet egyenlő a falon lévő sebességprofil tangensével. Emiatt a $\frac{8v}{D}$ kifejezést pszeudo nyírási sebességnek, a $\frac{\Delta p D}{4L}$ kifejezést pedig pszeudo nyírófeszültségnek nevezik, és a függvényüket pszeudo nyíró görbének. Ha ez az összefüggés a mért lamináris csőáramlás adatok esetén origóból kiinduló lineáris függvény, akkor a folyadék newtoni és az abszolút viszkozitás a görbe meredeksége. Ha a pszeudo nyírási görbe nem az origóból kiinduló egyenes, akkor a vizsgált folyadék nemnewtoni. Ha a pszeudo nyírási görbe egyenes, de a kezdőpontja nem az origó, a vizsgált folyadék Bingham plasztikus.

A nemnewtoni csőreométer adatainak kiértékelése viszonylag bonyolult, a reológiai modellt minden alkalommal ismerni vagy becsülni kell, csak ezután lehet az adott nemnewtoni modell a kiértékelési protokollját alkalmazni. A továbbiakban a Bingham plasztikus folyadékok csőáramlását vizsgáljuk:

A Buckingham egyenlet összefügg a Bingham plasztikus folyadékok nyomásesésével lamináris áramlás esetén, és a Bingham anyagegyenletből következik (Govier & Aziz 1972; Csizmadia & Hős 2013):

$$\tau_w = \eta \cdot \gamma_w \cdot \left[\frac{1 - 4\tau_0}{3\tau_w} + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4 \right]^{-1} \quad \tau_w = \frac{\Delta p \cdot D}{4 \cdot L} \quad \gamma_w = \frac{8 \cdot v}{D} \quad (19)$$

A Buckingham egyenlet kifejezhető az ún. Bingham plasztikus Reynolds számmal és a Hedström számmal. A Fanning csősúrlódási tényező (f) iterációval számítható ki, majd a nyomásveszteség számítható a Dary és Weisbach egyenlettel (Vatankhah 2011):

$$\frac{1}{Re_B} = \frac{f}{16} - \frac{He}{6 \cdot Re_B^2} + \frac{He^4}{3 \cdot f^3 \cdot Re_B^8} \quad Re_B = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\eta} \quad (20)$$

$$He = \frac{D^2 \cdot \tau_0 \cdot \rho}{\eta^2}$$

Re_B nem igazi Reynolds szám, mert η a nevezőben nem írja le teljes mértékben a Bingham plasztikus folyadékra ható nyíróerőt, és emiatt szükség van egy másik dimenzió nélküli paraméterre (He). Ezekkel a paraméterekkel egyszerűbb kiszámolni a Buckingham egyenletet. Bingham plasztikus folyadékok turbulens áramlásának leírására sima csővezetékben a Torrance egyenlet egy alternatíva lehet (Vatankhah 2011):

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4,53 \cdot \lg(1 - x_0) + 4,53 \cdot \lg(Re_B \cdot \sqrt{f}) - 2,3 \quad ahol \quad x_0 = \frac{\tau_0}{\tau_w} \quad (21)$$

A lamináris-turbulens átmenet a Bingham plasztikus Reynolds szám kritikus értékénél történik, és kiszámítható a Hanks egyenletből (Vatankhah 2011):

$$(Re_B)_C = \frac{He}{8x_{0C}} \left(1 - \frac{4}{3}x_{0C} + \frac{1}{3}x_{0C}^4 \right) \quad ahol \quad \frac{x_{0C}}{(1 - x_{0C})^3} = \frac{He}{16800} \quad (22)$$

2.5.1 Keverőmalmi őrlés során végzett reológiai mérések

A szakirodalomban számos folyóiratcikk foglalkozik őrlt szemcséket tartalmazó szuszpenziók reológiai vizsgálatával (Faitli & Gombkötő 2015; He et al. 2004; Gao & Forssberg 1993; Prestidge 1997; Tangsathikulchai & Austin 2002; Tangsathikulchai & Austin 1988; Zheng et al. 1997; Bernhardt et al. 1999; Logos & Nguyen 1996; Yang et al. 2001; Shi & Napier-Munn 1996). Kwade és szerzőtársai (Breitung-Faes & Kwade 2009) valamint Breitung-Faes és Kwade (Breitung-Faes & Kwade 2009) kimutatták, hogyan befolyásolja a viszkozitás növekedése az energiaeloszlást a két őrlőtest ütközése során.

Breitung-Faes szerint (Breitung-Faes 2017) a szemcsék közt szabadon mozgó folyadék közeg mennyisége vezet a kisebb vagy nagyobb viszkozitáshoz, mivel a szemcse-szemcse távolság ezzel változik őrlés során. Steinborn és szerzőtársai (Steinborn et al. 2009) szerint a nagy viszkozitás értékek hátrányosak, mert az őrlőtestek ütközése nem elég intenzív. Eskin és szerzőtársai (Eskin et al. 2005) a keverőmalmi őrlés során az őrlőtestek dinamikáját turbulens áramlásként vették figyelembe.

A nedves ultrafinom őrlés során végzett reológiai vizsgálati módszereknek közös jellemzője, hogy off-line mérések. Egy off-line mérés során mintát vesznek az őrlt anyagból majd megvizsgálják azonnal vagy újra diszpergált állapotban leginkább rotációs típusú reométerekben. Ha figyelembe vesszük, hogy az őrlt szuszpenziók reológiai tulajdonságai az őrlési idő függvényében folyamatosan változnak, az online mérés nagyon fontos üzemi termelés és szabályozás szempontjából (Shi & Napier-Munn 2002). A szakirodalomban ezelőtt azonban még nem publikáltak online reológiai mérésekről keverőmalmi őrlés során (He et al. 2004). Az őrlt szuszpenzió reológiai viselkedése nyilvánvalóan hatással van az ultrafinom nedves őrlési műveletek energiahatékonyságára és a kapacitására. Ezért a szuszpenzió reológiájának megfelelő meghatározása a koncentráció és a szemcseméret eloszlás függvényében nagyon fontos a malom tervezése és az üzemi paraméterek (kerületi sebesség, őrlőtest mérete stb.) szempontjából. Az online mérés előnye, hogy az őrlés során pontosan meg lehet határozni a reológiai változashoz szükséges igénybevételi számot vagy tartózkodási időt. Ez „off-line” mérés során nem lehetséges. Ezenkívül a cső-reométeres mérés sokkal gyorsabb és kevesebb anyagvesztéssel jár, mivel nincs szükség további mintavételekre a reológiai vizsgálathoz.

2.6 Megállapítások, következtetések a szakirodalmi kutatás alapján

A szakirodalom és a tudományos előzmények alapján megállapítható:

- A nedves őrlésnek és ezzel a keverőmalmok használatának számos előnye van: a száraz őrléshez viszonyítva csökken az agglomeráció mértéke, a tapadásból eredő anyagvesztés elkerülhető, nincs porképződés és oxidáció, könnyebben kezelhetők a toxikus anyagok, levegőtisztító berendezések szükségtelenek, a hőátadás javul, stb.
- A keverőmalmokban zajló folyamatok leírásakor hamar egyértelművé vált, hogy nagyon sok befolyásoló tényező létezik, amelyek az őrlési és diszpergáló hatást befolyásolják.
- Az őrlőtest igénybevételi energiája (SE_{GM}) három paraméter hatását írja le kombinált formában: (1) a rotor kerületi sebességét, (2) az őrlőtest sűrűségét és (3) méretét. Tehát a fajlagos őrlési munka és az igénybevételi energia a két legfontosabb befolyásoló tényező a kristályos anyagok őrlésekor keverőmalomban: minden egyes igénybevételi energiára meghatározott kapcsolat áll fenn a termék finomsága és a fajlagos őrlési munka között.
- Keverőmalmokban az őrlési eljárás során a befektetett energia csak egy kis része használandó fel ténylegesen a szemcsék aprítására. Az energia nagy része hővé alakul át, több folyamat (pl. őrlőtestek deformációja, súrlódás) következményében. A nagy energia befektetés minimalizálása és az őrlőtestek kopásának csökkentése érdekében fontos a folyamat optimális szabályozása.
- A szuszpenzió víztartalmát sok esetben el kell távolítani, ami költséges folyamat. Viszont olyan szemcseméret finomság érhető el, amely sok esetben száraz őrléssel nem.
- A zeolitok anyagtulajdonságai (ioncserélő képesség, reaktivitás stb.) mechanikai aktiválással javíthatók.

Fent bemutatott eredmények alapján az alábbi hiányterületeket tártam fel:

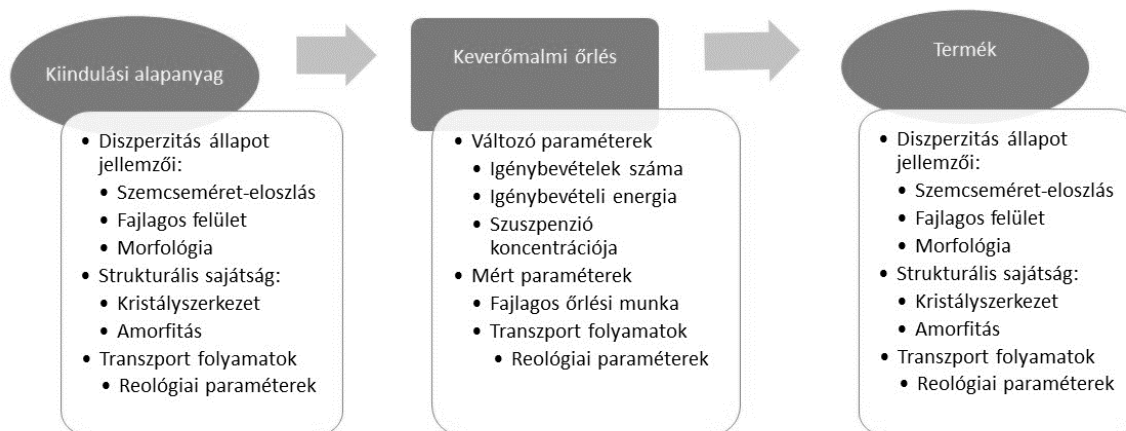
- A zeolitok mechanikai aktiválásának hatásáról szóló szakirodalmak tanulmányozását követően megállapítható, hogy keverőmalomban őrlés során a mechanikai aktiválás folyamatát még nem vizsgálták szisztematikusan.
- A zeolitok mechanikai aktiválásával megvalósított tudatos termékminőség szabályozásával a szakirodalom kellő mélységgel nem foglalkozik.
- A rendelkezésre álló irodalom elsősorban anyagközpontú vizsgálatokról ad számot, kevésbé foglalkozik az előállítási, őrlési körülmények (gépi és üzemi paraméterek) optimalizálásával. Mindössze az őrlési időt változtatják elsősorban, mint változó paraméter.
- Nincs olyan vizsgálati módszer, amely komplex módon alkalmas zeolit nedves közegű keverőmalomban őrlésének értékelésére (termék finomság, ill. anyagszerkezet), amely közben folyamatosan nyomon követi a szuszpenzió folyási viselkedését.

- Az őrlés energetikai mutatói (fajlagos őrlési munka, igénybevétel intenzitás) és a zeolit diszperzításbeli és strukturális anyagjellemzőinek kapcsolatát eddig még nem tárták fel. Ez hozzásegít a technológia pontos méretezéséhez, tervezéséhez.
- A nano-részecskék előállítása nemcsak a szemcse eltörésének képességétől függ, hanem a letört szemcsék aggregálódással szembeni stabilitásától és a szuszpenzió reológiájától is. Az igénybevétel modell azonban a szuszpenzió reológiai sajátságainak változását figyelmen kívül hagyja.
- A keverőmalmi őrlés során lejátszódó reológiai változások online nyomon követésére még nem dolgoztak ki megfelelő módszert. Ez pedig rendkívül fontos a malomtervezés szempontjából, ahol többnyire nemnewtoni szuszpenziók őrlése történik. Ugyanis a reológiai viselkedés korlátozhatja az őrlési folyamatot.
- Ebben a szemcseméret tartományban a kristályszerkezeti változásokra és az amorfizációra is külön figyelmet kell fordítani.

3. A kutatómunka célja

A fentiekben bemutatott eredmények alapján az általam végzett vizsgálatok, kutatások fő célkitűzései a következők. Egyrészt szisztematikus laboratóriumi kísérletekkel szubmikronos szemcseméretű zeolit termék előállítása a céloom nedves közegű keverőmalmi őrléssel és az eljárás gépi paramétereinek optimalizálhatósága. Továbbá az így kapott legtöbbször nano méretű (< 100 nm) szemcsék diszperzítás (szemcseméret eloszlás, fajlagos felület), strukturális (ásványi fázis összetétel, amorfitás, kristallit méret), transzport (reológiai) tulajdonságainak és kémiai összetételének tanulmányozása; a szemcsejellemzők és az előállítási körülmények közötti összefüggések feltárása. A kutatómunka társadalmi jelentősége, hogy a hazai nyersanyagkészleteinkből minél nagyobb hozzáadott értékű termékeket állíthassunk elő.

A szisztematikus vizsgálatok folyamatát a 13. ábra mutatja be.



13. ábra: Komplexitás vizsgálati módszer

A vizsgálati módszer a kiindulási alapanyag szemcsehalmaz tulajdonságainak vizsgálatával indul, ezen belül a diszperzitás sajátságok közül a szemcseméret-eloszlás, fajlagos felület és morfológia, valamint a strukturális sajátságok közül a kristályszerkezet és amorfitás. A szuszpenziót a reológiai tulajdonságaival is jellemezhetjük. Az őrlés során az őrlőberendezés típusa nem változik, de az üzemeltetés paraméterei – mint pl. az őrlési idő, őrlőtest mérete, rotor kerületi sebessége – igen. Ezeket a változásokat az igénybevételek száma és az igénybevételi energia összegzi. A szuszpenzió koncentrációjának változását külön kell felsorolni a változó paraméterek közt. Az őrlés során a szuszpenzió reológiai paraméterei és a fajlagos őrlési munka a mért paraméterek. A termék jellemezhető a kiindulási alapanyagánál is felsorolt diszperzitás állapot és strukturális sajátság jellemzőivel, valamint a transzport tulajdonságával.

4. Mintaanyagok, kísérleti berendezések, mérési módszerek

4.1 Mintaanyagok

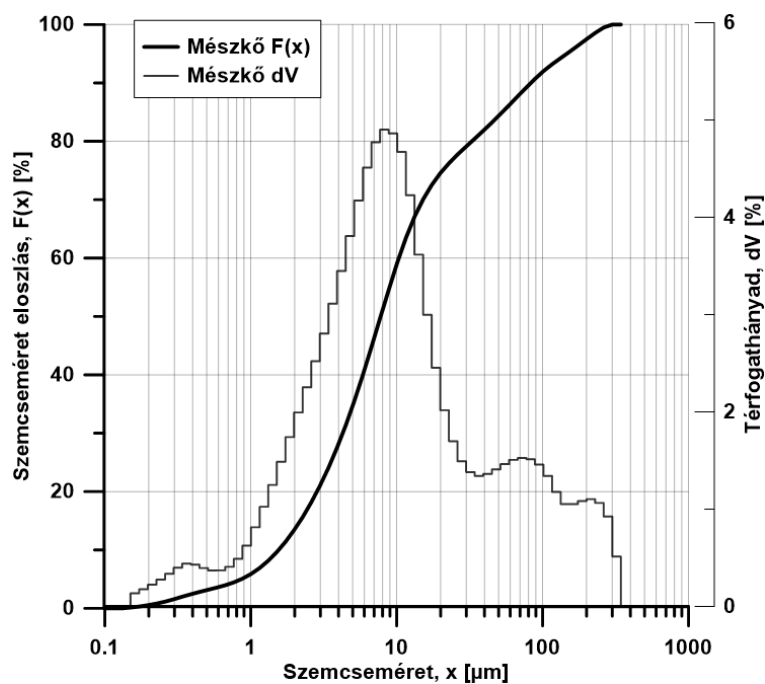
A kísérleti vizsgálatok elvégzéséhez két modellanyagot választottam ki, egy relatíve homogén összetételű és egy inhomogén összetételű anyagot, nevezetesen mészkövet és zeolitot. A mészkő mintaanyag a vizsgálati metodika kidolgozásához, azon belül is elsősorban a cső-reométer fejlesztéséhez szolgált, a zeolit pedig a szisztematikus mechanikai aktiválási kísérletekhez.

4.1.1 Mészkő

Az mészkő mintaanyag származási helye Eger-Felnémet (OMYA Hungary Kft.), amelynek kémiai összetételét a 3. táblázat tartalmazza. Ez alapján megállapítható, hogy a minta 97,1%-a CaCO_3 , továbbá szemcsesűrűsége 2676 kg/m^3 (piknométerrel mérve). A szemcseméret-eloszlását a 14. ábra szemlélteti.

3. táblázat: A kiindulási mészkő minta oxidos összetétele (XRF)

Fő kémiai komponens	Tömegszázalék (m/m%)
CaO	97,1
SiO ₂	1,61
Fe ₂ O ₃	0,82
P ₂ O ₅	0,41
SrO	0,06
Izzítási veszteség (LOI)	42,55



14. ábra: A mészkő szemcseméret eloszlása

A 14. ábra alapján megállapítható, hogy a feladott mészkő szemcseméret eloszlása viszonylag széles tartományú, a 10%-os szemcsemérete 1,5 μm , míg a 90%-os szemcsemérete 83,1 μm .

4.1.2 Zeolit

A laboratóriumi kísérleteimhez három különböző zeolitos tufát alkalmaztam, amelyek lelőhelyei az alábbiak voltak: Mád, Rátka (Magyarország) és Szeklence (Ukrajna). A zeolit minták XRF mérési módszerrel meghatározott oxidos összetételét a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat: Zeolit minták oxidos összetétele

<i>Fő kémiai komponens</i>	<i>Kimut. lim. [m/m%]</i>	<i>Mád [m/m%]</i>	<i>Rátka [m/m%]</i>	<i>Szeklence [m/m%]</i>
<i>SiO₂</i>	0,1	76,6	75,4	72,3
<i>Al₂O₃</i>	0,1	13,9	12,2	12,4
<i>MgO</i>	0,01	1,02	0,76	0,80
<i>CaO</i>	0,01	1,69	1,80	2,26
<i>Na₂O</i>	0,01	0,19	0,27	1,26
<i>K₂O</i>	0,01	1,53	4,66	2,92
<i>Fe₂O₃</i>	0,01	1,58	1,31	1,53
<i>MnO</i>	0,005	0,036	0,035	0,038
<i>TiO₂</i>	0,005	0,093	0,089	0,157
<i>P₂O₅</i>	0,005	0,022	0,010	0,017
<i>S</i>	0,005	<0,005	<0,005	<0,005

<i>Izzítási veszteség (LOI)</i>	-	3,6	3,5	6,3
<i>TOTAL</i>	-	100	100	100

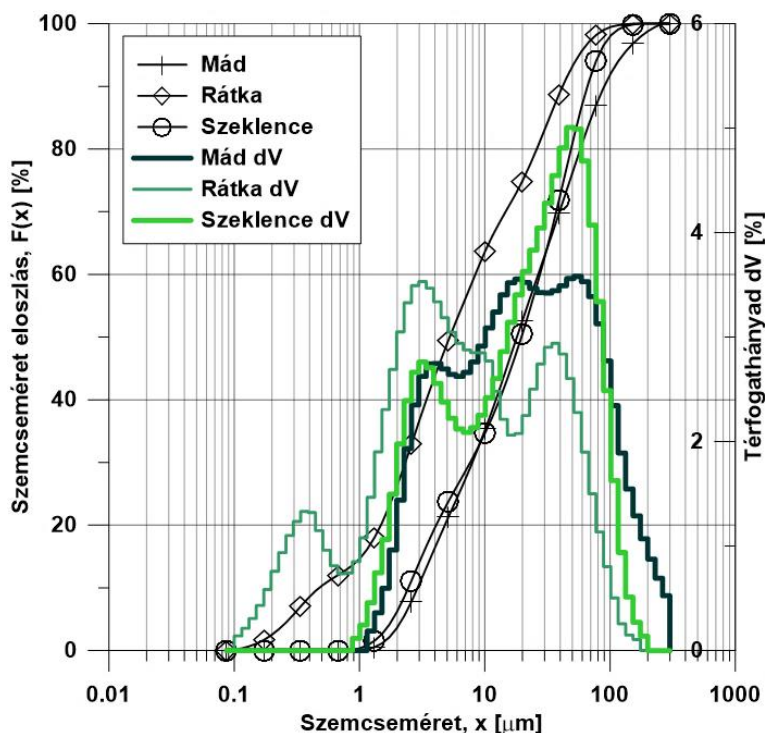
A táblázatból látható, hogy mindhárom zeolit minta esetében több mint 70m/m%-a SiO₂, továbbá a minták 85-90m/m%-át képezi a SiO₂ és az AlO₃ együttesen.

A zeolitok kiválasztásánál fontos szempont volt az eltérő ásványos összetétel. A különböző zeolitok általános jellemző ásványtani összetételének meghatározása XRD mérésekkel történt. A következő táblázatban (5. táblázat) az ásványtani összetevők csökkenő sorrendben vannak megjelenítve.

5. táblázat: A zeolit kiindulási minták általános jellemző ásványtani összetétel

Ásványi fázisok/Lelőhely	Mád [m/m%]	Rátka [m/m%]	Szeklence [m/m%]
Klinoptilolit PDF 80-0464	11,4	38,2	55,4
Krisztobalit a.h. PDF 77-1316	12,8	17,3	-
Ortoklász PDF 31-0966	6,4	11,3	-
Amorf szilikátos anyag	7	11	11
Kvarc PDF 46-1045	3,5	9,6	13,9
Illit 2M1 PDF 26-0911	-	7,7	12,4
Szanidin (Na0.16) PDF 83-1657	3,8	2,8	4,5
Mordenit PDF 29-1257	-	1,3	-
Krisztobalit m.h. PDF 85-0621	26,9	0,8	-
Albit PDF 10-0393	1,3	-	2,6
Annit PDF 45-1444	-	-	0,3
Kalcit PDF 05-0586	0,9	-	-
Heulandit PDF 73-2448	10,7	-	-
Montmorillonit PDF 13-0259	8,7	-	-
Szmektit 15A (stevensite?)	6,7	-	-
Szum	100	100	100

A zeolit minták szemcseméret-eloszlásainak meghatározása Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző berendezéssel történt.



15. ábra: A zeolit minták szemcseméret eloszlása (Mád, Rátka, Szeklence)

A 15. ábra alapján megállapítható a zeolit kiinduló minták jellegzetes szemcseméretei. A mádi minta esetén a medián szemcseméret $x_{50} = 18,0 \mu\text{m}$, $x_{80} = 44,4 \mu\text{m}$. Az eloszlás adataiból a szemcseméret elemző berendezés „geometriai” (külső) fajlagos felületet is számol, melynek értéke; $SSA_{\text{Mád}} = 0,33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ha az alaktényező $\phi=1$. A szeklencei zeolit minta jellegzetes szemcseméretei közel azonosak a mádival: $x_{50} = 19,06 \mu\text{m}$, $x_{80} = 42,1 \mu\text{m}$, $SSA_{\text{Szeklence}} = 0,37 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A rátkai zeolit minta nevezetes szemcseméretei a következők: $x_{50} = 5,25 \mu\text{m}$, $x_{80} = 26,0 \mu\text{m}$, $SSA_{\text{Szeklence}} = 1,86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A zeolit minták összes nedvességtartalma, amely meghatározása szárítószekrényben $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tömegállandóságig történő szárításával történt a következő eredményt adta:

- mádi zeolit: 1,60m/m%
- szeklencei zeolit: 4,72m/m%
- rátkai zeolit: 3,19m/m%

A zeolit minták szemcsesűrűségei, melyek meghatározása piknométeres módszerrel történt desztillált víz közeget felhasználva:

- mádi zeolit 2218 kgm^{-3}
- szeklencei zeolit 2241 kgm^{-3}
- rátkai zeolit 2202 kgm^{-3}

4.2 Kísérleti berendezések

4.2.1 Netzsch Mini Series (Mini Cer)

A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetben végzett kísérleteim során a Netzsch Mini-Cer malmot használtam az őrlésekhez (16. ábra), amelyet kifejezetten laboratóriumi körülmények között történő nanoórlési vizsgálatokra alakítottak ki. Az őrlés során a Horiba LA-950 V2 típusú szemcsenagyság elemzőt (20. ábra) használtam, amely segítségével meghatároztam az őrlmények szemcseméret eloszlásait, illetve a számított fajlagos felület értékeit.



16. ábra: Netzsch MiniCer malom

A Netzsch Mini Series malom segítségével mikro- és nano szemcseméret tartományú terméket tudunk előállítani nedves közegben (szuszpenzió formájában). Mini- és Micro-Cer esetén az őrlőtér fémektől mentes oldószerben történő finomórlésre szolgál, ahol a kamra ZrO_2 -ból vagy SiC/Si_3N_4 -ből készül.

6. táblázat: A MiniCer keverőmalom legfontosabb műszaki adatai

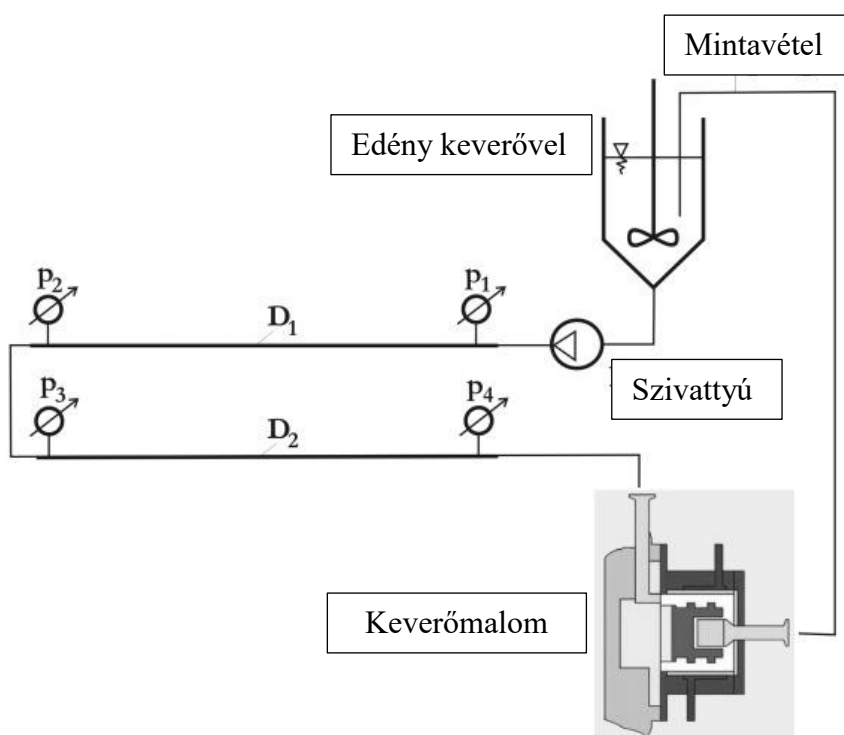
A keverőmalom műszaki adatai	
Hajtómotor teljesítménye (kW)	1,5
Fordulatszám tartomány (ford./perc)	1000-4200
Őrlőttest átmérője (mm)	0,05-2,00
Őrlőttest minimális térfogata (ml)	140
Folyamatos üzem feladási térfogata (ml)	250-500
Szakaszos üzem feladási térfogata (ml)	135-140

Cső-reométerrel térfogata (ml)	kiegészített	mérőkör	805
-----------------------------------	--------------	---------	-----

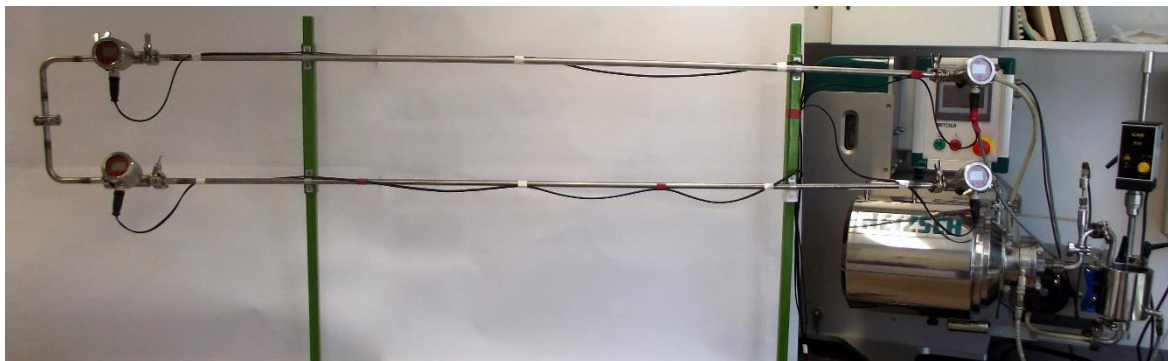
A berendezés (Mini Series) alkalmas nagy hozzáadott értékkel rendelkező termékek előállítására, többek között szerves és szervetlen pigmentek, tintasugaras nyomtatók festécpatron festékének gyártására, ill. kitűnően alkalmazható műszaki és elektronikai kerámiák, LCD képernyők és többrétegű kerámia kondenzátorok alapanyagának gyártására. A készülékre jellemző technikai adatokat a 6. táblázatban tüntettem fel.

4.2.2 Online cső-reométer

A kifejlesztett online reológiai mérőrendszer lehetővé teszi a nedves üzemű ultrafinom keverőmalmi őrlés során történő reológiai változások nyomon követését. Ezért a Netzsch MiniCer malomhoz egy kiegészítő online cső-reométert fejlesztettünk ki és telepítettünk. A 17. ábra mutatja be a rendszer sematikus rajzát, a 18. ábra pedig a beépített rendszert.

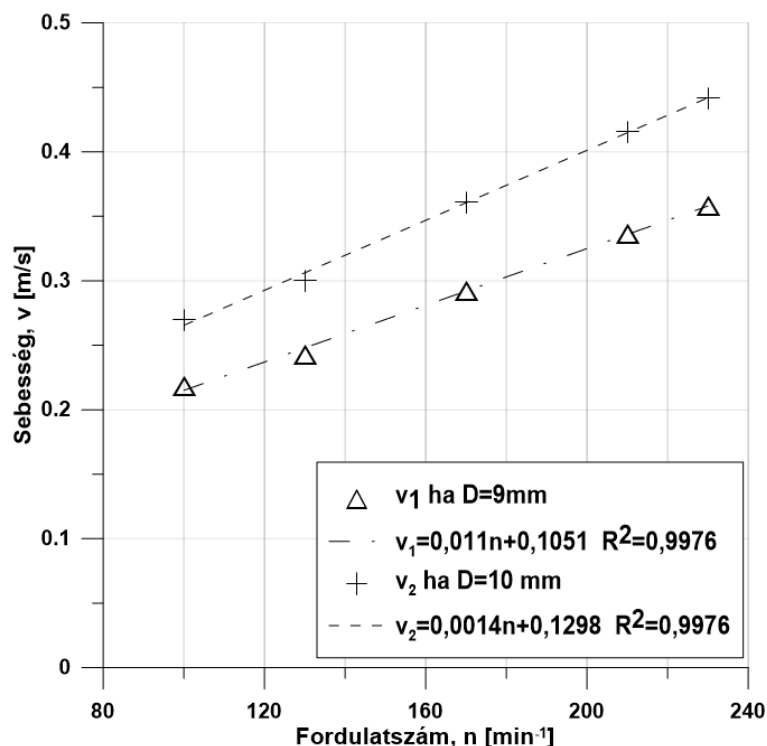


17. ábra: Az online cső-reométer sematikus ábrája



18. ábra: Netzsch MiniCer keverőmalom és a hozzáépített cső-reométer

A Netzsch MiniCer malomhoz tartozó perisztaltikus szivattyút alkalmaztuk a fő szállítóeszközként a szuszpenzió szállítására a mérő csőszakaszokon keresztül. Két sorosan kapcsolt rozsdamentes acél csőszakasz ($D_1 = 10$ mm, $L_1 = 1,6$ m, $D_2 = 9$ mm, $L_2 = 1,6$ m) összesen négy nyomásmérő fejjel van felszerelve. Ha két nyomásvesztés-áramlási sebesség pontot fel tudunk venni egy adott üzemi állapotban, akkor ezekre két paraméteres nemnewtoni reológiai modell illeszthető. A nyomásvesztéseket a mérő csőszakaszokon holtter nélküli túlnyomás távadókkal mértük ($\Delta p_1 = p_1 - p_2$; $\Delta p_2 = p_3 - p_4$). A térfogatáramot közvetlenül határoztuk meg. Az alkalmazott perisztaltikus szivattyú kizorításos szivattyú. Ezért az áramlási sebességet egy adott fordulatszámra állandónak tekintettük. A perisztaltikus szivattyú kapacitását egy egyszerű módszerrel kalibráltam: egy adott fordulatszám mellett mértem a kiáramló víz tömegét és a kiáramláshoz szükséges időt. A szivattyú teljesítményét viszkózus szuszpenziókkal is teszteltem. A maximális keresztmetszeti átlagsebesség $0,44$ m/s volt. A többször ismételt áramlási sebesség kalibráció alapján a sebesség eltérés minden esetben kevesebb volt, mint $\pm 0,005$ ms⁻¹ (2,3% pontosság). A négy nyomásmérő fejet sűrített levegővel kalibráltam. Sűrített levegőt juttattam a két lezárt csőszakaszba, és a nyomást 0-1,3 bar közt állítottam be. A maximális eltérés a nyomások közt kisebb volt, mint ± 2000 Pa (3,1 %-os pontosság). Összefoglalva tehát, a legrosszabb esetben az épített cső-reométer pontossága 5,4%-os.



19. ábra: A kalibrált sebességek a teszt csövekben a szivattyú fordulatszámának függvényében

A cső-reométerhez egy külön számítógépes adatgyűjtő rendszer tartozik, amely mérte és rögzítette az 1-4. számú nyomásmérőkből érkező jeleket 100 Pa érzékenységgel. Az 1. számú nyomásmérő fej jelét a Netzsch MiniCer malom vezérlő szoftvere szintén mérte és rögzítette, mivel ezt a nyomásértéket biztonsági jelként használják, érzékelve a túlterhelt őrlési körülményeket.

4.3 Mérési módszerek

4.3.1 A nedvességtartalom meghatározása

A vizsgálatok során a mészkő és a zeolit minták nedvességtartalmának meghatározására került sor. A nedvességtartalom meghatározása során a szárítószekrényben 105°C-on kiszáritott és exsikkátorban lehűtött mérőedényeket (3 db) lemértem, majd 1-1 g mintát az edénybe helyeztem. A 105°C-ra fűtött szárítószekrénybe helyeztem fedő nélkül az edényeket és tömegállandóságig történt a szárításuk. Ezután az üvegedényeket exikkátorba helyeztem, hogy lehűljenek, és ne vegyék fel a környezeti levegő nedvességtartalmát. Hűlés után az anyaggal töltött edények tömegeit visszamértem.

A számításhoz használt képlet:

$$n = \frac{m_1}{m} \cdot 100 [\%],$$

ahol

- n nedvességtartalom,
- m_1 a bemért anyag szárítás utáni tömegvesztesége [g],
- m a bemért anyag tömege [g].

4.3.2 Oxidos összetétel meghatározása

A kiindulási alapanyagok oxidos összetételének meghatározása WD-XRF RIGAKU gyártmányú Supermini 200 típusú WDXRF berendezéssel történt, melyben a sugárforrás egy levegőhűtéses 200 W-os palládium (Pd) röntgenső, 50 kV feszültségű és 4.0 mA áramerősségű gerjesztéssel. A mennyiségi elemzések elvégzéséhez az azonosított elemekre standardokon végzett kalibrálás szükséges. A kalibrálás elemenként történik, főelemek esetében 8-12 db-os, míg nyomelemek esetében 6-10 db-os standard sorozaton (az alkalmazott standardok száma nem állandó, minden elem tekintetében a standardokban lévő koncentráció határozza meg). A mérés során minden elem 7-szer kerül megmérésre (két háttérpont 10-10, csúcspozíció 40 sec), így a statisztikailag csökkenthető a hibák és jobb átlagértéket is ad a mérés.

4.3.3 Őrlés

4.3.3.1 Mészkő

A kísérleteket egy Netzsch MiniCer malomban végeztem nedves üzemmódban. az őrlési rendszert egy online cső-reométerrel kiegészítve az őrlési rendszert. Három őrlési kísérlet sorozatot hajtottam végre, amely során csak a szuszpenzió koncentrációját (10, 20 és 30m/m%) változtattam, az összes többi őrlési paraméter változatlan volt, melyeket korábbi kísérletsorozatokban kerültek optimalásra (Molnár 2011; Rimaszéki 2014). A maximális kísérleti idő 180 perc volt. Őrlést segítő anyagként nátrium-poliakrilátot (Dispersant S40, Sigma-Aldrich Co., USA cégtől) használtam 4m/m%-ban a szuszpenzióban lévő száraz anyag tartalomra vonatkoztatva. A malom rotorjának kerületi sebessége $9,3 \text{ ms}^{-1}$ volt, a fordulatszám 50 s^{-1} . Az őrlőtest SiLibeads ZY Prémium típusú volt, amely itriummal stabilizált cirkónium-dioxidból készült és 0,6-0,8 mm átmérőjű volt. Az őrlőtest töltési fok a malom térben 70v/v% volt. A kiértékelésekhez az alábbi időpontokban vettem mintát: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 és 180 perc kísérleti idő. A mintákat közvetlenül a csőrendszerből vettem, mielőtt a szuszpenzió a keverőtartályba került. A mintákat lézeres szemcseméret elemzővel vizsgáltam. A szivattyúval beállított áramlási sebesség $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ volt 190 perc⁻¹ fordulatszámon. A rendszer kapacitása 805 cm^3 a keverőtartállyal és a cső-reométerrel együtt. Az anyagnak egy kör megtételéhez a rendszerben kb. 33 másodpercre van szüksége, amelyből átlagosan 5 másodperc tartózkodási időt tölt az anyag az őrlőtérben. Az átlagos tartózkodási időket az alábbi adatok alapján számítottam: a szuszpenzió térfogata a malomban: $(1-0,7) \cdot V_{Gc}$ és két őrlőtest közt a porozitás $(\epsilon_{GM} \cdot V_{GM})=125 \text{ cm}^3$.

4.3.3.2 Zeolit

A zeolit őrlési paramétereinek optimalizálását a rátkai minta esetén részletezem, a többi mintával végzett kísérletek eredményeit az optimált körülmények közötti őrlés paramétereit és a minta anyagszerkezeti jellemzői közötti összefüggések vonatkozásában ismertetem. Először a szuszpenzió koncentráció hatását vizsgáltam, majd az igénybevételi energia befolyásoló tényezőjét vettem figyelembe. Utóbbi az őrlőtest méretével ($x_{GM} = 450-1100 \text{ } \mu\text{m}$ közti) és a kerületi sebesség ($v_t = 9,3-11,7 \text{ ms}^{-1}$ közti) változtatásával értem el. Miután az 500 nm medián szemcseméretű frakció előállításához szükséges optimális beállításokat meghatároztam, az Miskolci Egyetem

adott beállítás mellett részletesen vizsgáltam az anyag strukturális sajátágaiban bekövetkező változásokat. Mindhárom zeolit minta (rátikai, mádi és szeklencei) esetén részletesen vizsgáltam az ásványi fázisokban bekövetkező változásokat.

A zeolit mintákkal végzett kísérleteket szintén a Netzsch MiniCer malomban végeztem nedves üzemmódban és online cső-reométerrel kiegészítve. Az őrlési paraméterek optimalítása érdekében elsőként három őrlési kísérlet sorozatot hajtottam végre, melyek során a szuszpenzió koncentrációját (10, 20 és 30m/m%) változtattam, az összes többi őrlési paraméter változatlan volt. A maximális kísérleti idő 180 perc volt. Őrlést segítő anyagot nem használtam. A malom rotorjának kerületi sebessége $9,3 \text{ ms}^{-1}$ volt, a fordulatszám 50 s^{-1} . Az őrlőtest SiLibeads ZY Prémium típusú volt, amely ittriummal stabilizált cirkónium-dioxidból készült és 0,6-0,8 mm átmérővel rendelkezett. Az őrlőtest töltési foka a malom térben 70v/v% volt. A kiértékelésekhez az alábbi időpontokban vettem mintát: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 és 180 perc kísérleti idő. A mintákat közvetlenül a csőrendszerből vettem, mielőtt a szuszpenzió a keverőtartályba került. A mintákat a mintavételt követően azonnal lézeres szemcseméret elemzővel vizsgáltam. A szivattyúval beállított áramlási sebesség $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ volt 190 min^{-1} fordulatszámon. A rendszer térfogata 805 cm^3 a keverőtartállyal és a cső-reométerrel együtt.

4.3.4 Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző

Az alkalmazott szilárd anyagok szemcseméret eloszlását Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző készülékkel határoztam meg, ami egy lézersugár elhajlason alapuló spektrométer (20. ábra).



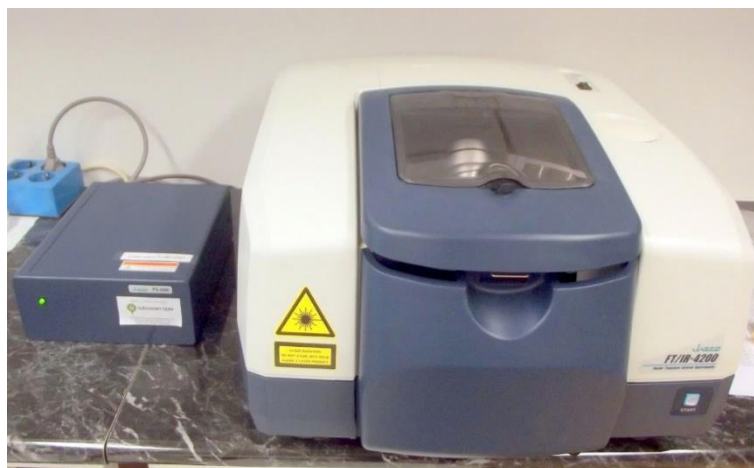
20. ábra: Horiba LA-950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság elemző

A szemcsét érő lézersugár a szemcsével történő találkozásakor elhajlik. Az elhajlási szögből következtethetünk a szemcseméretre, ugyanis az elhajlási szög és a szemcseméret között fordított arányosság áll fenn. A fény intenzitása pedig a szemcsék gyakoriságával van összefüggésben. A mérés során 31 különböző sugarú koncentrikus félkör mentén elhelyezett

érzékelő fogja fel a lézersugarakat, majd a jelet továbbítja a számítógépbe. A számítógép mátrix inverzióval kiértékeli a jeleket, aminek eredményeképpen kapjuk az eloszlásfüggvényt. Mind száraz, mind nedves üzemben is képes mérni a készülék, ugyanis száraz közegű diszpergáló egysége is van, azonban folyadék (pl. desztillált víz) használatával, a szemcsék jobban diszpergálódnak. Ha a szemcsék vízben oldódnak denaturált szeszt, vagy nagy tisztaságú alkoholt is alkalmazhatunk. A készülék mérőtartománya 10 nm és 3 mm közé esik. Az eloszlás adataiból a szemcseméret elemző berendezés programja fajlagos felületet is számol, melyet geometriai fajlagos felületnek nevezek a továbbiakban.

4.3.5 Fourier transzformációs infravörös spektrométer – (FTIR)

A molekulákat felépítő atomok a molekulán belül egymáshoz képest rugalmas módon elmozdulhatnak, kötéseik mentén rezeghetnek, hosszabb molekulák hajladozhatnak, kötéseik körül elfordulhatnak. Ezek a mozgások kvantáltak, tehát határozott energiaadagokban történhet csak meg a változásuk. Ezek a kvantumenergiák a különböző infravörös sugárzás fotonjainak energiájával egyenlők. A periodikus mozgások frekvenciája és energiája elsősorban a részecskéket összekötő erőtől, és kémiai kötés típusától és a mozgásban résztvevő részecske tömegétől, vagyis az atomtömegetől függ. Ennek alapján az adott atomok között létrejövő kötéstípusokhoz néhány jellemző energia tartozik, melyeket infravörös technikával megmérhetünk (Hegman et al. 2011).



21. ábra: Jasco FT-IR 4200

A méréseket a Jasco FT-IR 4200 berendezéssel (21. ábra) hajtottam végre reflexiós módban gyémánt ATR használatával. A berendezés legfőbb jellemzői az alábbiak (Transform & Spectrometer 2004):

- felbontás: 4 cm^{-1} ,
- jel-zaj viszony: 30000:1,
- spektrális tartomány: $7800 - 350 \text{ cm}^{-1}$,
- fényforrás: nagy intenzitású kerámia fényforrás,
- interferométer: 45° -os Michelson típusú, szigetelt, DSP (Digital Signal Processing) technológiával vezérelt,

- beam splitter: Ge/KB automatikus beállítással (auto-alignment),
- detektor: Peltier termosztált DLATGS, opcionális második detektor (MCT, InSb, InGaAs) és
- automatikus tartozékfelismerő rendszer.

4.3.6 Röntgendiffraktométer (XRD)

A kiindulási és a mechanikailag aktivált minták összetételének meghatározása röntgenpordiffrakciós ásványtani vizsgálattal történt, a berendezés főbb paraméterei a következők: XRD, Bruker D8 Advance készülék, Cu-K α sugárzás, 40kV és 40mA generátor-üzem, párhuzamos nyaláb geometria Göbel tükörrel, Vantec-1 helyzetértékelő detektor 1° ablaknyílással, 0,007°(2 Θ)/24 másodpercnek megfelelő mérési idővel. Az XRD kiértékelések a Bruker DiffracPlus szoftvercsomagjának EVA moduljával, Search/Match algoritmussal készültek (Fourier-polinommal zajszűrt adatokon) az ásványok azonosítására (ICDD PDF2 2005 adatbázisból). A mennyiségi eredmények meghatározása SRM 640d Si standardon meghatározott műszerprofil alapján, Rietveld-illesztés segítségével történt a TOPAS4 szoftverben, az ICSD adatbázisból vett kristályszerkezeti adatok alapján (Hegman et al. 2011).

4.3.7 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

A kiindulási rátikai zeolitról és néhány kiválasztott szub-mikrométerre őrlött mechanikailag aktivált mintákról készült transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek egy FEI Technai típusú, 200 kV-os transzmissziós elektronmikroszkóppal készültek. Egy mintáról készült amplitúdó kontrasztos világos látóterű, gyűrűs, diffrakciós felvétel, egykristályról több orientációjú diffrakciós kép, valamint kémiai összetétel. A kémiai összetételből nem lehetett kémiai képletet készíteni a jelenlévő víz és a sugár érzékeny anyagok miatt, továbbá kation eltérések is előfordulhatnak (Hegman et al. 2011). A területhatárolt diffrakciós felvételek 800-170 nm-es területről készültek, ehhez kb. 1 percnyi mérési időre van szükség.

5. Vizsgálati terv

A vizsgálataimat az alábbi vizsgálati terv szerint végeztem el.

A mészkővel végzett kísérletek elsősorban a cső-reométer fejlesztéséhez járultak hozzá. Tehát a vizsgálatok elsődleges célja a cső-reométer működésének tesztelése volt egy viszonylag homogén összetételű modell-anyaggal. Az őrlési paraméterek közül a koncentráció hatását vizsgáltam. A kísérletek során online módon vizsgáltam az anyag reológiai viselkedését, továbbá az anyag szerkezeti változását is nyomon követtem FTIR vizsgálatokkal.

A vizsgálataim második szakaszában zeolit minták képezték az alapanyagot elsősorban szisztematikus mechanikai aktiválási kísérletekhez. Az őrlési paraméterek optimalása érdekében a koncentráció és az igénybevételi energia hatását vizsgáltam. A különböző igénybevételi energiákat az őrlőtest méretének és a rotor kerületi sebességének változtatásával értem el. Az optimális őrlési paraméterek esetében az anyag strukturális sajátságainak változását vizsgáltam az őrlés hatására. A zeolit anyagszerkezetében bekövetkező változásokat FTIR mérésekkel, az ásványos összetételt XRD mérésekkel, a szuszpenzió

reológiáját online cső-reométerrel és a nano-szerkezetét TEM módszerrel vizsgáltam. Ezután összefüggéseket állapítottam meg a malom üzemjellemzői és a zeolit anyagtulajdonságai közt.

6. Eredmények

6.1 Mészkővel végzett kísérletek

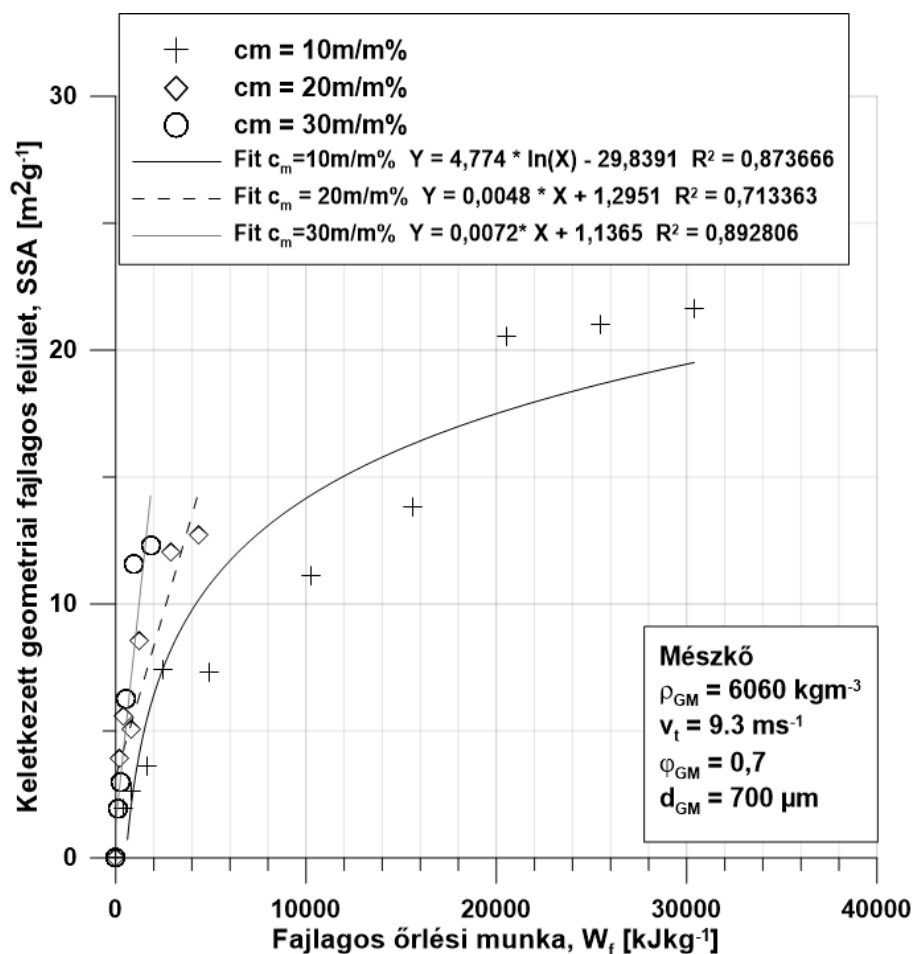
6.1.1 Őrlési eredmények

A 22. ábra a keletkezett fajlagos felület és a fajlagos őrlési munka kapcsolatát mutatja be különböző koncentrációk esetén. Megállapítható, hogy a keletkezett fajlagos felület lineárisan növekedett az őrlés első szakaszában, melyet Rittinger szakasznak nevezünk. Az őrlés viszonylag gyorsan végbemegy az anyagban található hibahelyek (diszlokációk, pórusok, zárványok, rácshibák) következtében; ebben az esetben az előállított fajlagos felület egyenesen arányos az őrlési energiával. A 10 m/m%-os szuszpenzió esetén azonban a növekedés üteme mérsékeltebb volt a nagyobb tömegkoncentrációkhoz képest, mivel a szemcsék kezdtek agglomerálódni. Az agglomerálódást a viszkozitás növekedése okozhatta. Ennek tanulmányozása, bizonyítása volt jelen fejezet célja.

A legkisebb koncentráció esetén kevesebb szemcse kerül az őrlőtestek közti aktív térbe, így kevésbé hatékony az őrlés. Több energiára van szükség bizonyos őrlési finomság eléréséhez, mint nagyobb koncentrációknál. Viszont így elérhető olyan fajlagos felület érték is, ami nagyobb koncentrációkkal nem.

A 10 m/m%-os szuszpenzióval a vizsgálatot a tervezett 180 perces kísérleti idő alatt el tudtam végezni. Azonban a 20 és 30 m/m%-os koncentrációk esetén a Netzsch MiniCer őrlési rendszer elérte a beépített felső nyomáshatárt az őrlés során, emiatt a kísérlet automatikusan leállt 46 perc (20 m/m%) és 28 perc (30 m/m%) után.

A cső-reométer mérési adatainak kiértékelési módszere Faitlival (Faitli et al. 2017) közös publikációban található.



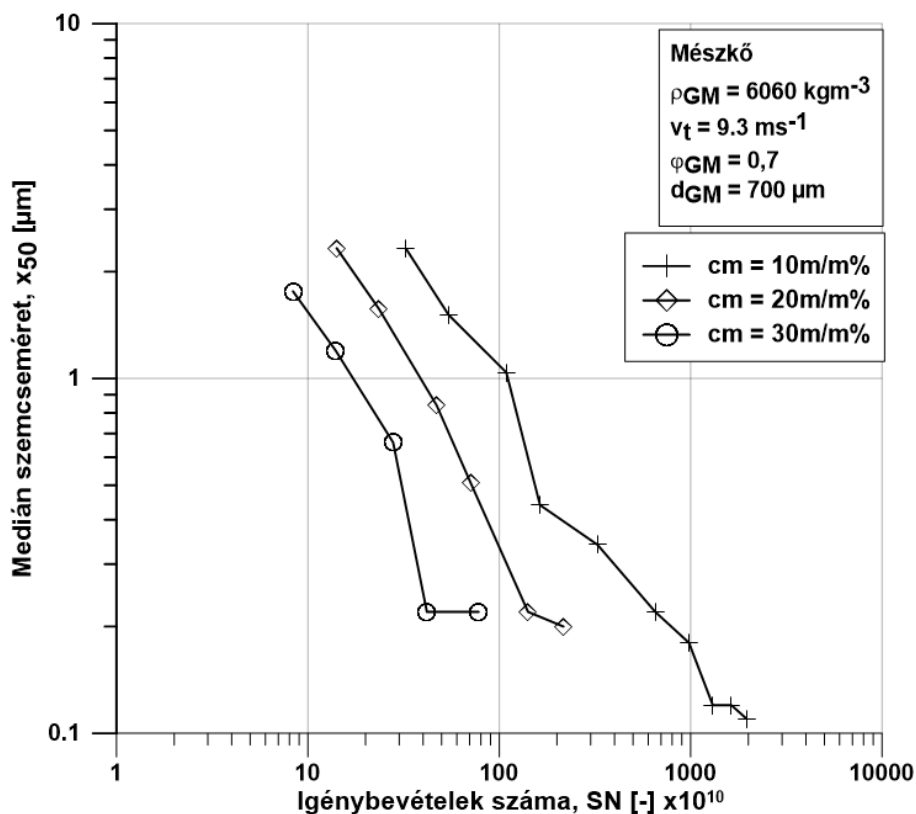
22. ábra: A keletkezett fajlagos felületé és a fajlagos őrlési energia kapcsolata

Az eredmények azt mutatják (22. ábra), hogy az őrlés hatékonysága csökkent $\approx 500 \text{ kJkg}^{-1}$ fajlagos energia befektetését követően. Valamint megállapítható, hogy minél nagyobb a szuszpenzió koncentrációja, annál nagyobb az illeszhető görbe meredeksége a vizsgált tartományban. Tehát minél nagyobb a szuszpenzió koncentrációja, annál kevesebb energiával érhető el azonos őrlési finomság, ami annak tudható be, hogy minél nagyobb a koncentráció, annál nagyobb a részecskék száma az őrlőtestek közti aktív zónában.

A másik két koncentrációnál (20 és 30 m/m%) a vizsgált tartományban a fajlagos felület értéke lineárisan növekedett annak ellenére, hogy a szuszpenzió látszólagos viszkozitása is folyamatosan növekedett.

A szemcsére vonatkozó igénybevételi modell (Kwade & Schwedes 2007) alapján az igénybevételek száma (SN) kristályos anyagok őrlése esetén a 8. egyenlettel kiszámítható.

A termék medián szemcsemérete az igénybevételek számának függvényében látható a következő ábrán (23. ábra). Az igénybevételek számának definíciójában nem szerepel reológiai paraméter. Feltételezhető azonban, hogy az őrlőtestek sebességére és így a kontaktusok számára is hatással van a reológiai viselkedés (Kwade & Schwedes 2007). Megfigyeltem, hogy a termék finomsága jelentősen függ a koncentrációtól. Világosan látható, hogy ugyanaz a finomság szignifikánsan kisebb igénybevételi szám érhető el nagyobb koncentrációt alkalmazva, megerősítve a 22. ábrán ($SSA-W_f$) bemutatott megfigyeléseket.



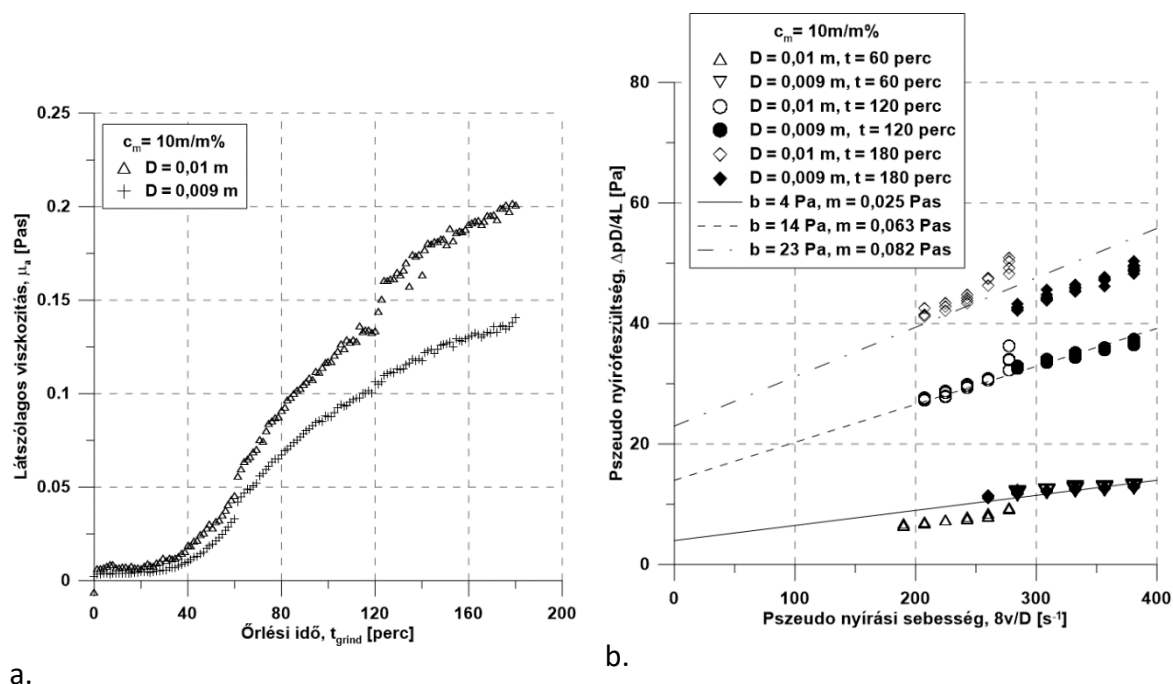
23. ábra: A termék medián szemcsemérete az igénybevételek számának függvényében

A termékek $1 \mu\text{m}$ alatti átlagos szemcsemérete elérhető 3 ; 6 és $17 \cdot 10^{10}$ igénybevételi számoknál a vizsgált körülmények között, ha a koncentráció 30 ; 20 és $10 \text{ m/m}\%$.

6.1.2 Reológiai eredmények

6.1.2.1 Cső-reométerrel mért eredmények

A 24. ábra a. része mutatja a látszólagos viszkozitás értékeket $10 \text{ m/m}\%$ szuszpenzió esetén az őrlési idő függvényében. A két csőben mért látszólagos viszkozitás értékek 59 percig viszonylag hasonlóak, a szuszpenzió newtoniként (14. egyenlet) viselkedik. A viszkozitás kb. 29 perc után kezd el drasztikusan növekedni, majd 59 perc után μ_{a1} értéke különböző mértékben növekedett, mint μ_{a2} , amely folyamatosan közel lineárisan növekedett. Ez a jelenség nem-newtoni viselkedésre utal. A kérdés, hogy milyen típusú. A kérdés megválaszolásához néhány kiegészítő mérést végeztem el. 60, 120 és 180 percnyi folyamatos őrlési kísérleti idő után a malmot egy rövid időre leállítottam. Ezekben az őrlési szünetekben elvégeztem a hagyományos cső-reométer vizsgálatokat, azaz a szivattyú fordulatszámát változtattam, és öt diszkrét értéket állítottam be. Ezzel a módszerrel öt pszeudo nyírési pontot kaptam mindkét csőre mindhárom őrlési szünetben.

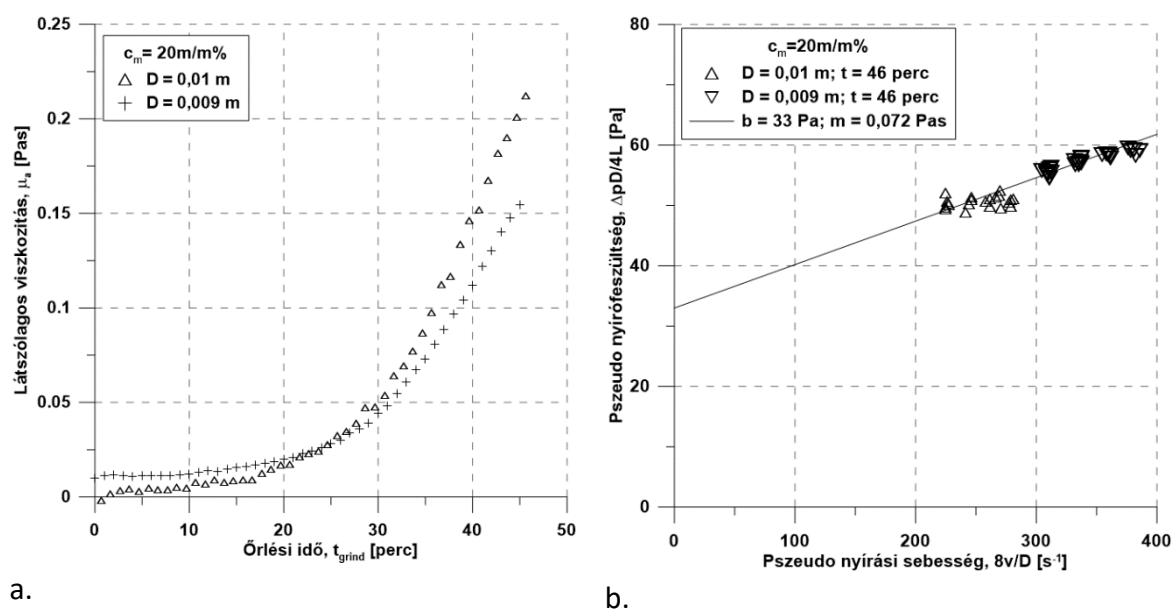


a.

b.

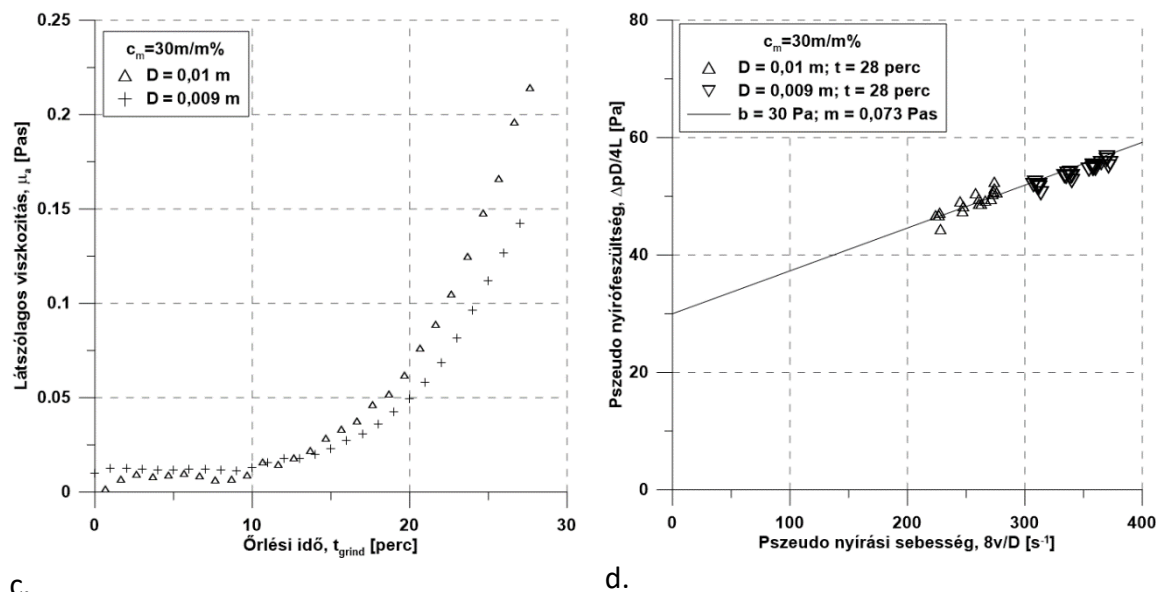
24. ábra: Reológiai adatok 10 m/m% szuszpenziónál. a - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében. b – Pseudo nyíró görbék

A 24. ábra b. része mutatja ezeket a pontokat. Mindhárom esetben a két csőre kapott adatokra illeszthető egy Bingham-plasztikus egyenes (15. egyenlet). Ezekkel a kísérletekkel bizonyítható, hogy a beépített online cső-reométer két mérő csőszakaszával mért pseudo nyírási pontok egy görbére esnek a lamináris tartományon belül. A 25. ábra a. és b. része a 20m/m%-os szuszpenzió esetén mért értékeket mutatja be. A kísérlet során a viszkózus ellenállás annyira megnőtt 46 percnyi őrlést követően, hogy az őrlő berendezés biztonsági rendszere leállította a malmot. Az álló malom mellett a reológiai vizsgálatot elvégeztem a kísérlet 46. percében, mint korábban 5 diszkrét szivattyú fordulatszámmal.



a.

b.



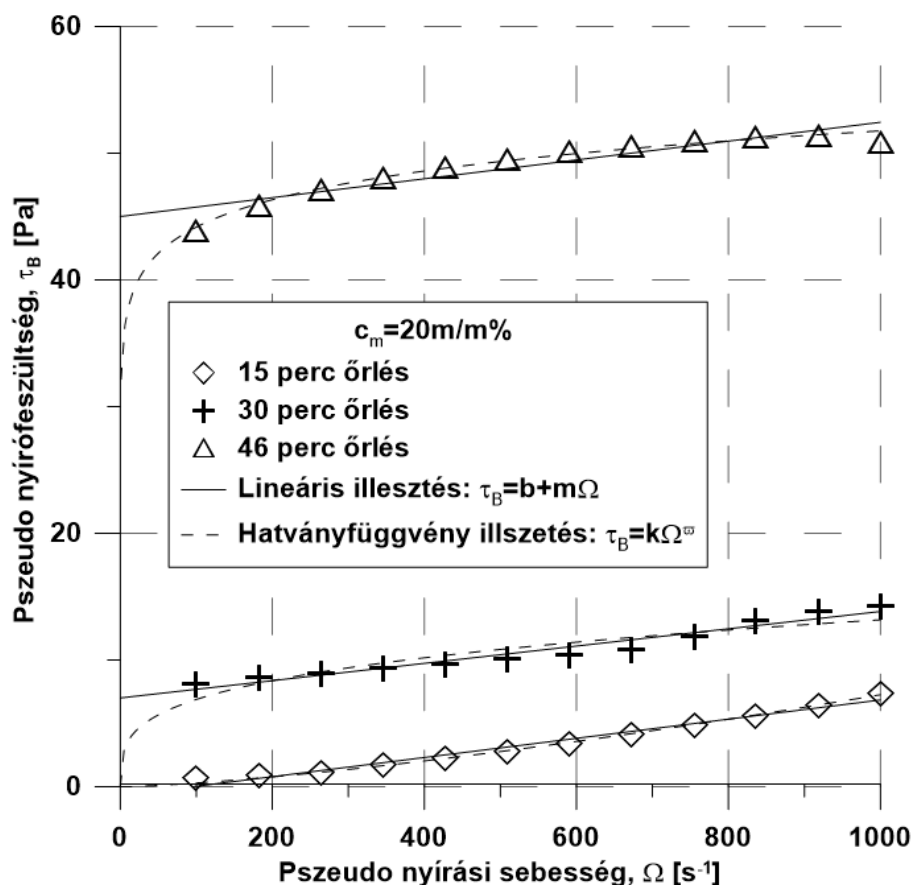
25. ábra: Reológiai adatok 20 és 30 m/m% szuszpenzióknál. a - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében (20 m/m%). b – Pseudo nyíró görbék (20 m/m%), c - Látszólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében (30 m/m%). d – Pseudo nyíró görbék (30 m/m%)

A 25. ábra c. és d. része a 30 m/m%-os szuszpenzióknál mért értékeket mutatja. A malom 28 perc után megállt, mert a viszkózus ellenállás elért egy kb. 200 mPas értéket a 0,01 m átmérőjű csőben, mint az előző koncentrációnál is.

6.1.2.2 A cső-reométer adatainak ellenőrzése rotációs reométerrel

Az 24. ábra b. és 25. ábra b. és d. részein a cső-reométerrel mért pseudo nyíró görbék láthatók 10, 20 és 30m/m%-os szuszpenziók esetén. Gyakorlatilag ugyanarra a görbére illeszkednek minden vizsgálat esetén. Ez bizonyítja, hogy a cső-reométer vizsgálatok és azok kiértékelése megfelelő. Minden esetben egyenes vonalat – Bingham plasztikus közelítést – rajzolt ki (Faitli 2012).

Az is feltételezhető azonban, hogy hatványfüggvénnyel jellemezhető (16. egyenlet), ún. dilatáló reológiai modell ($n < 1$ kitevővel) is alkalmazható. A kérdés tisztázása érdekében független mérést végeztem egy Anton-Paar Physica MCR 51 rotációs reométerrel. A 20m/m%-os szuszpenzióval végzett kísérletet megismételtem ugyanazzal a kiindulási anyaggal és üzemi paraméterekkel, majd mintákat vettem 15, 30 és 46 perc után. Mindegyik mintát háromszor megvizsgáltam az MCR 51 rotációs reométerrel. Az átlagos pseudo nyíró görbéket a 26. ábra szemlélteti.



26. ábra: Rotációs reométerrel mért pszeudó nyíró görbék

Az ábrázolt pontokat a rotációs reométer vezérlő szoftvere mérte és számította. A pszeudó nyírási sebesség (Ω) a forgó henger fordulatszámából és a pszeudó nyírási feszültséget (τ_B) a forgó henger tengelyén mért nyomatéből számította ki. Lineáris (15. egyenlet alapján) és hatványfüggvény (16. egyenlet alapján) illesztéseket mutatunk be a 26. ábra és a 7. táblázat segítségével.

7. táblázat: A rotációs reométerrel mért vizsgálatokra illesztett görbék adatai

$c_m = 20 \text{ m/m\%}$	Lineáris illesztés			Hatványfüggvény illesztés			
	Örlési idő	b [Pa]	μ [mPas]	R^2 [-]	κ [mPas ⁿ]	n [-]	R^2 [-]
	15	0	6,5	0,955	-	-	-
	30	7,2	7	0,94	2540	0,24	0,821
	46	45	8,4	0,990	32 300	0,07	0,952

Estellé és szerzőtársai (Estellé et al. 2008) összefoglalták a rotációs reométer vizsgálatok kiértékelési protokollját Bingham plasztikus és hatványfüggvénnyel jellemezhető reológiai modellekre. A kiértékelés részletezése túlmutat ezen a tanulmányon, mert a fő hangsúly a cső-reométeren van. Itt azt hangsúlyozom, hogy az illesztett görbe paramétereit: b, m, κ és ω

kizárólag pszeudo reológiai paraméterek. A ténylegesen meghatározó reológiai paraméterek τ_0 , η , K és n meghatározhatók az idézett protokoll alapján. A meghatározott paraméterek (7. táblázat) megerősítik a Bingham plasztikus közelítést, mert a lineáris modell jobban illeszkedik a mért adatokra. A vizsgált szuszpenzió 15 perc őrlés után newtoniként viselkedett ($b = 0$ Pa), majd 30 és 46 percet követően Bingham plasztikusként viselkedik.

Miután megvizsgáltam a keverőmalmi őrléssel előállított szuszpenzió őrlési és reológiai viselkedését, a fenti paraméterek közti összefüggéseket kutattam. A mért reológiai és őrlési adatokat a 8. táblázat foglalja össze.

8. táblázat: Mért reológiai és őrlési paraméterek

Őrlési idő [perc]	b [Pa]	τ_0 [Pa]	μ [mPas]	η [mPas]	x_{50} [mm]	SN [$\cdot 10^{10}$]	SSA [m^2g^{-1}]	W_f [$kJkg^{-1}$]
$C_m = 10m/m\%$								
59 (Newtoni – Bingham átmenet)	0	0	0,028	28 (μ)	0,22	646	11,08	10100
60	4	3	0,024	24	0,22	652	11,72	10300
120	14	10,5	0,063	63	0,18	979	20,54	20500
180	23	17,25	0,082	82	0,12	1300	21,63	30400
$C_m = 20m/m\%$								
24 (Newtoni – Bingham átmenet)	0	0	0,024	24 (μ)	0,36	98	11,05	2300
46	33	24,75	0,072	72	0,20	216	12,71	4300
$C_m = 30m/m\%$								
12 (Newtoni – Bingham átmenet)	0	0	0,017	17 (μ)	0,42	36	8,54	730
28	30	22,5	0,073	73	0,22	78	12,33	1830

Látható a táblázatból, hogy a legfinomabb terméket 10m/m% esetén lehet elérni; 180 perc kísérleti idő elteltével a medián szemcseméret 120 nm. A medián szemcseméret alapján folyamatos méretcsökkenés történt a kezdeti 8 μm -ről, az aprítási fok 67.

A nagyobb koncentrációk esetén – 20 és 30 m/m% – 46 és 28 percnyi őrlési idővel 200 és 220 nm medián szemcseméretet értem el. Az anyag finomsága és a szuszpenzió reológiájának tekintetében megállapítható, hogy az eredeti newtoni reológiai viselkedés Bingham plasztikussá alakult 10 m^2g^{-1} körüli keletkezett fajlagos felület értéknél. Ezt az értéket a mérés során vett minták keletkezett geometriai fajlagos felület értékeire illesztett hatványfüggvény görbéből számítottam. Az illesztés R^2 értéke 0,94-0,97 közt van.

A mért maximális nyugalmi határfeszültség (τ_0) 17,25; 24,75 és 22,5 Pa volt $C_m = 10$; 20 és 30m/m% esetén. Ezeknél a pontoknál a látszólagos viszkozitás 82; 72 és 73 mPas volt. Tehát, a mészkő szuszpenzió reológiai paraméterei nagyon közel álltak egymáshoz, amikor az őrlési rendszer elérte a nyomásérték felső határát őrlés közben.

6.1.3 FTIR mérések eredménye

A rezgési spektroszkópiai módszerekkel a molekulákban vagy kristályos anyagokban lévő kötések (kötött atomcsoportok) rezgései, periodikus oszcillációi vizsgálhatók, így közvetetten kémiai és lokális szerkezeti információkat képes kimutatni (Hegman et al. 2011). A rezgési spektroszkópia széleskörűen alkalmazott módszerei közé tartozik a Raman-spektroszkópia és az infravörös abszorpciós spektroszkópia. Ebben a tanulmányban az utóbbival végeztem méréseket.

A karbonát ásványok általában az alábbi abszorpciós tartományokban mutathatók ki: 1785-1815, 1450-1420, 890-870, 720-700 és 1000-1100 cm^{-1} tartományokban. A hullámsávok pozíciója egyedi az egyes karbonátos ásványok esetén. A kalcitos csoportokat a 712 cm^{-1} értékű abszorpciós sáv jellemzi. Az 1092 cm^{-1} normálrezgést két 1062 és 1075 cm^{-1} értékű mellék sáv kísérheti (Gunasekaran et al. 2006).

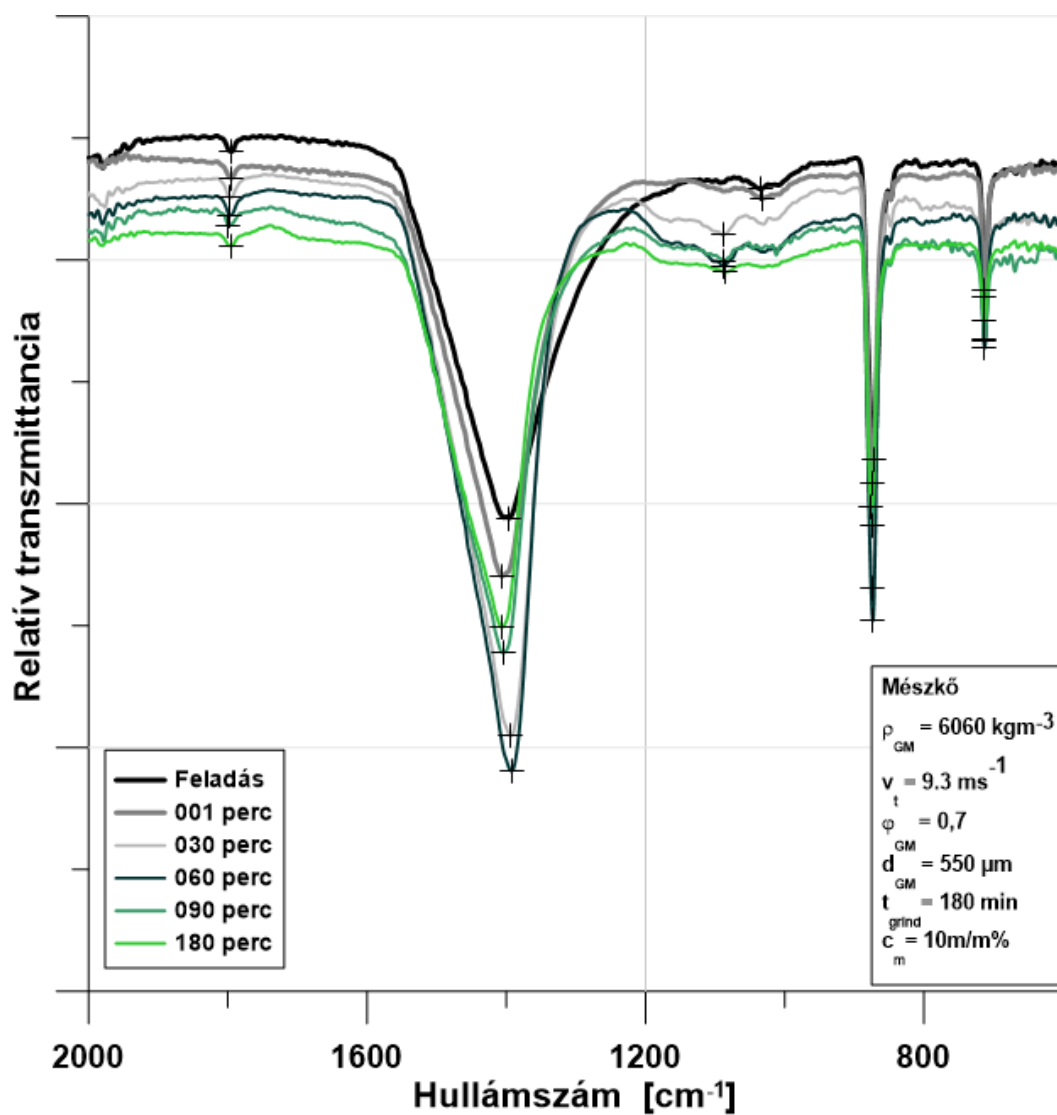
Szakirodalom alapján az alábbi rezgési sávokat lehet megkülönböztetni mészkő minták esetén (9. táblázat) (Péra et al. 1999; Kontoleonos et al. 2013):

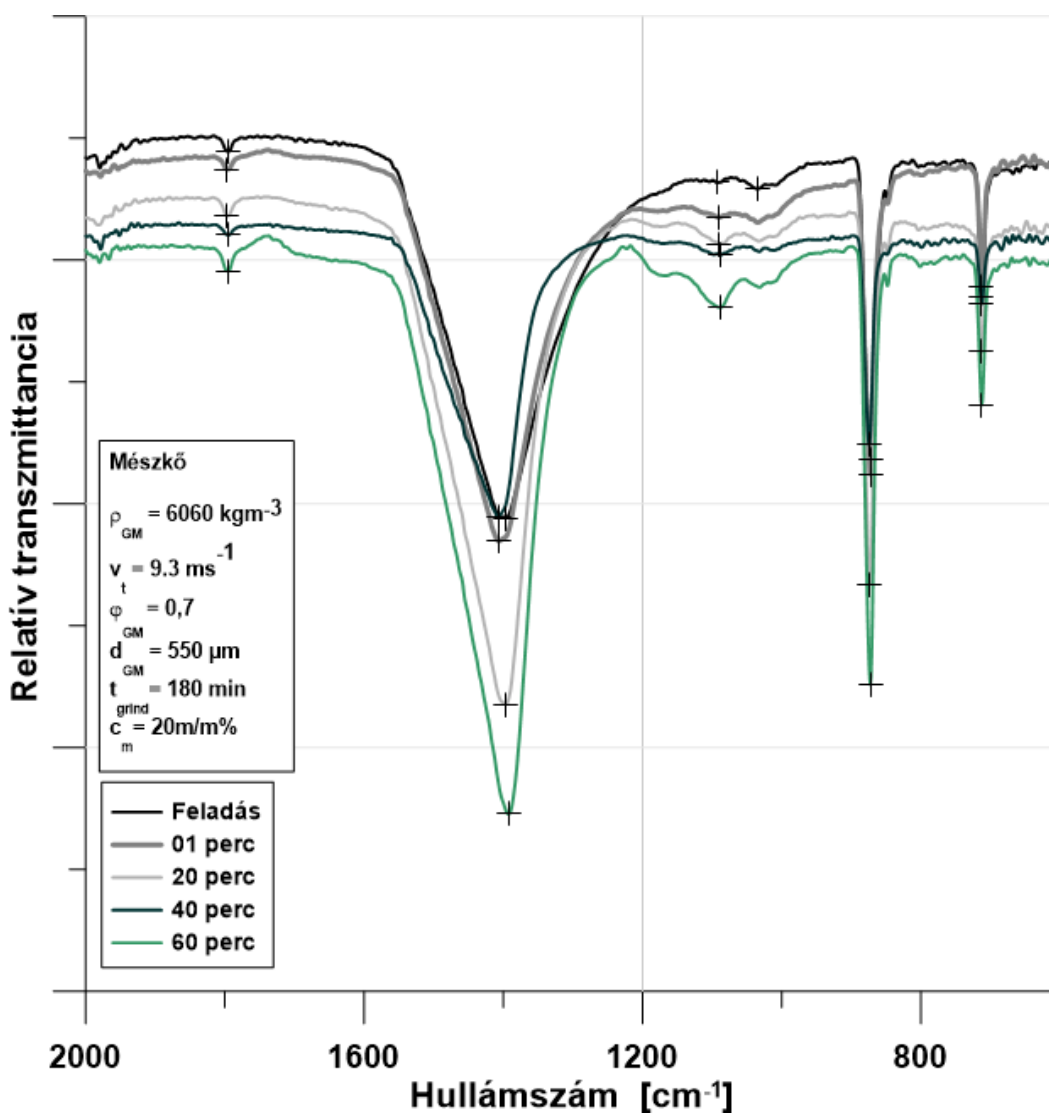
9. táblázat: Mészkő mintákra jellemző abszorpciós sávok (Péra et al. 1999; Kontoleonos et al. 2013)

<i>Hullámszám [cm^{-1}]</i>	<i>Rezgés</i>
1785-1815	C=O vegyértékrezgés
1450-1420	$\nu_2 + \nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ (ν_2 : szimmetrikus vegyértékrezgés ν_3 aszimmetrikus vegyértékrezgés)
1000-1100	vegyértékrezgés
890-870	$\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ (aszimmetrikus vegyértékrezgés)
720-700	$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ (síkbeli deformációs rezgés)

A 27-29. ábrák a különböző koncentrációjú mészkő-víz szuszpenzió őrlése esetén mért FTIR eredményeket mutatják be. A reflexiós módban vizsgált minták esetén a 3000-2000 cm^{-1} hullámszám közti eredmények a gyémántfej és az infravörös fény közti rezgések miatt nem értékelhetők ki, ezeket az értékeket nem tüntettem fel az ábrán. A 4000-3000 cm^{-1} közti tartományban értékelhető sávok nem szerepeltek a mészkő minták esetén, ezért ezt a szakaszt sem ismertetem az ábrákon a releváns tartomány jobb láthatósága érdekében.

A 10 m/m%-os szuszpenzió őrlése esetén az FTIR abszorpciós sávok közül az 1030 cm^{-1} körüli sáv 30 perc őrlés után eltűnik (27. ábra). A mérések során egy sávérték végig változatlan volt: 712 cm^{-1} $\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ (síkbeli deformációs rezgés). Az 1400 cm^{-1} körüli sáv jelentősen változott, ezt egy külön ábrán (30. ábrán) szemléltetem. A többi sáv eltolódásának mértéke a mérési módszer felbontása (4 cm^{-1}) alatti.

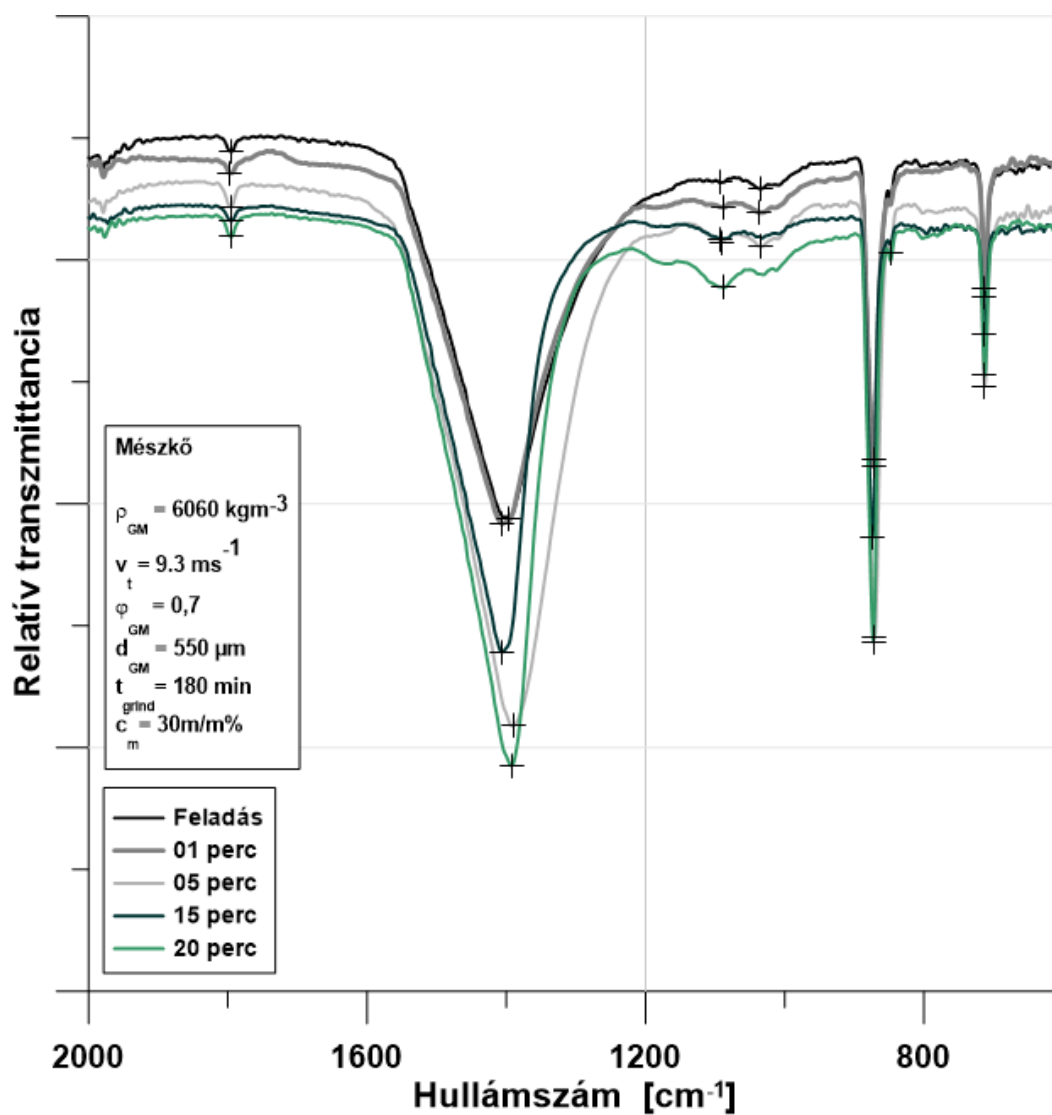
27. ábra: Mész kő FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m = 10\text{m/m}\%$



28. ábra: Mészkő FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m = 20 \text{ m/m}\%$

A 28. ábra a 20m/m%-os szuszpenzió esetén mért FTIR spektrumokat szemlélteti. Az 1030 cm^{-1} körüli sáv már 1 perc őrlés után eltűnik. Ebben az esetben is végig változatlan volt a 712 cm^{-1} $\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ (síkbeli deformációs rezgés) abszorpciós sáv. Az 1400 cm^{-1} körüli sáv jelentősen változott ebben az esetben is, ezt a külön ábrán (30. ábrán) szemléltetem. A többi csúcs eltolódásának mértéke a mérési módszer felbontása (4 cm^{-1}) alatti.

Végül a 30 tömegszázalékos szuszpenzió FTIR spektrumai esetén is hasonló tendenciákat lehet látni (29. ábra). Az 1030 cm^{-1} körüli sáv 5 perc őrlést követően eltűnik. Ebben az esetben is végig változatlan volt a 712 cm^{-1} abszorpciós sáv. Az 1400 cm^{-1} körüli sáv jelentősen változott ebben az esetben is, ezt a külön ábrán (30. ábrán) szemléltetem. A többi sáv eltolódásának mértéke a mérési módszer felbontása (4 cm^{-1}) alatti.

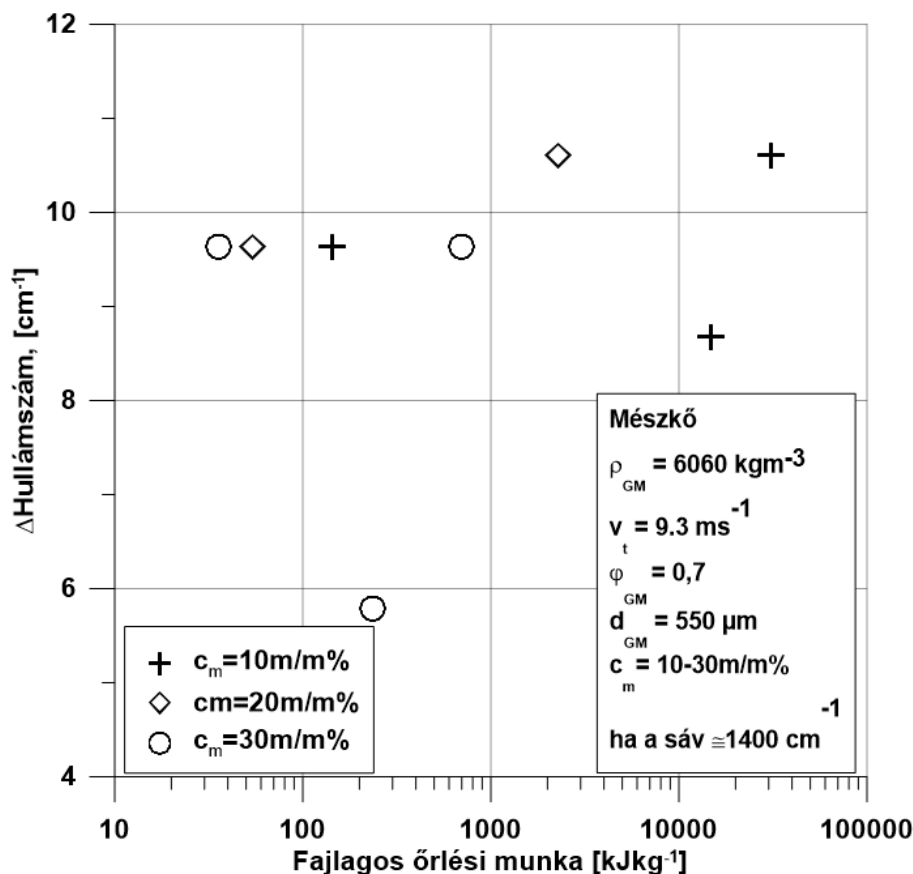
29. ábra: Mész FTIR spektrumai őrlés során, ha $c_m=30\text{m/m}\%$

A mészkő mintákra jellemző abszorpciós sávok változását az őrlés során 10. táblázatban összegeztem.

 Különlegesen finom mészkő és zeolit őrlemények előállítása, mechanikai aktiválása keverőmalomban

10. táblázat: A mészkő mintákra jellemző abszorpciós sávok változása az őrlés során

Feladás Őrlési idők [perc] /Hullámszám [cm ⁻¹]	c _m = 10m/m%					c _m = 20m/m%			
	1	30	60	90	180	1	20	40	60
1795	1794,43	1796,36	1796,36	1799,26	1794,43	1796,36	1796,36	1794,43	1795,40
1396	1405,85	1393,32	1392,35	1404,89	1406,82	1405,85	1396,21	1406,82	1392,35
1034	1032,69	1088,62	1087,66	1086,69	1084,76	1090,54	1089,58	1088,62	1088,62
871	873,56	873,59	873,59	874,56	875,52	872,63	873,56	874,56	872,631
712	712,56	712,56	712,56	712,56	712,56	712,56	712,56	712,56	712,56



30. ábra: Mészkő őrlése során az 1400 cm⁻¹ körüli abszorpciós sáv hullámszám változása a fajlagos őrlési munka függvényében

Az 1400 cm⁻¹ körüli sáv, amelynek az intenzitása és szélessége is a legnagyobb, jelentősen változott az őrlés hatására mindhárom koncentráció esetén. Ezt a változást a 30. ábra szemlélteti. A feladáshoz képest történő változásnak nincs tendenciája, de látszik a jelentős eltérés, ami a csúcs hullámszám változásában bekövetkezett az őrlés hatására. Az őrlés kezdeti szakaszában, viszonylag kis fajlagos őrlési munka befektetésével (36-144 kJkg⁻¹) ≈10 cm⁻¹ hullámszám változás történt mindhárom koncentráció esetén. Minél nagyobb a koncentráció, annál kisebb fajlagos őrlési munkával történt ez a hullámszám változás. Mindez anyagszerkezeti változásra utalhat. Az FTIR eredmények alapján az anyagszerkezeti változások további vizsgálata szükséges a későbbiekben röntgendiffrakciós készülékkel.

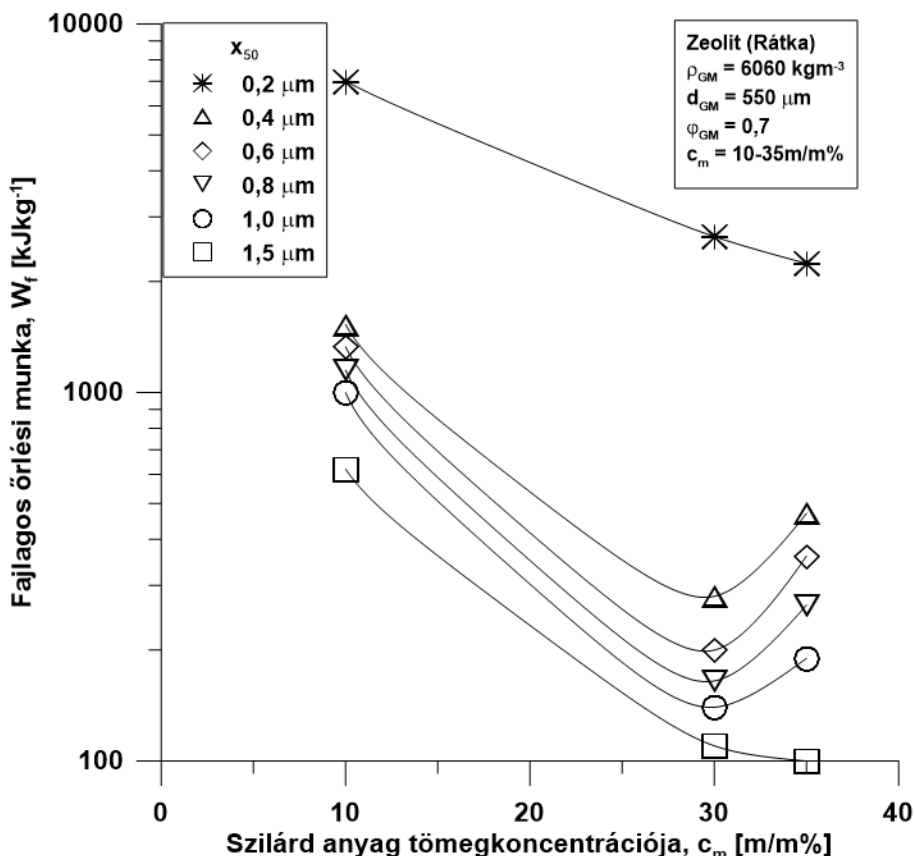
6.2 Zeolittal végzett kísérletek

6.2.1 Az őrlés paramétereinek optimalálása

Szuszpenzió koncentráció hatása

A következő ábrán (31. ábra) egy bizonyos finomság ($x_{50} = 0,2...1,5 \mu\text{m}$) eléréséhez szükséges fajlagos őrlési munka változása látható a szuszpenzió koncentráció függvényében. Megfigyelhető, hogy a különböző görbék minimum értékei a szuszpenzió különböző koncentrációinál találhatók. Míg az 1,5 μm medián szemcseméret eléréséhez szükséges minimum fajlagos őrlési munka 35m/m% koncentrációnál található, az 1,0-0,4 μm közötti

medián szemcseméretnél a minimum érték 30m/m% koncentrációnál érhető el, és a 0,2 μm minimum pontja 10 és 30m/m% koncentráció közt becsülhető, habár ebben az esetben nem rajzolódott ki egyértelmű minimum pont. A kívánt termék finomság alapján a fajlagos őrlési munkának van egy minimum értéke a különböző szilárd anyag koncentráció esetén. Ezt már Kwade is kimutatta mészkő esetén (Kwade 1996).



31. ábra: Különböző medián szemcseméretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munka a szilárd anyag koncentrációjának függvényében

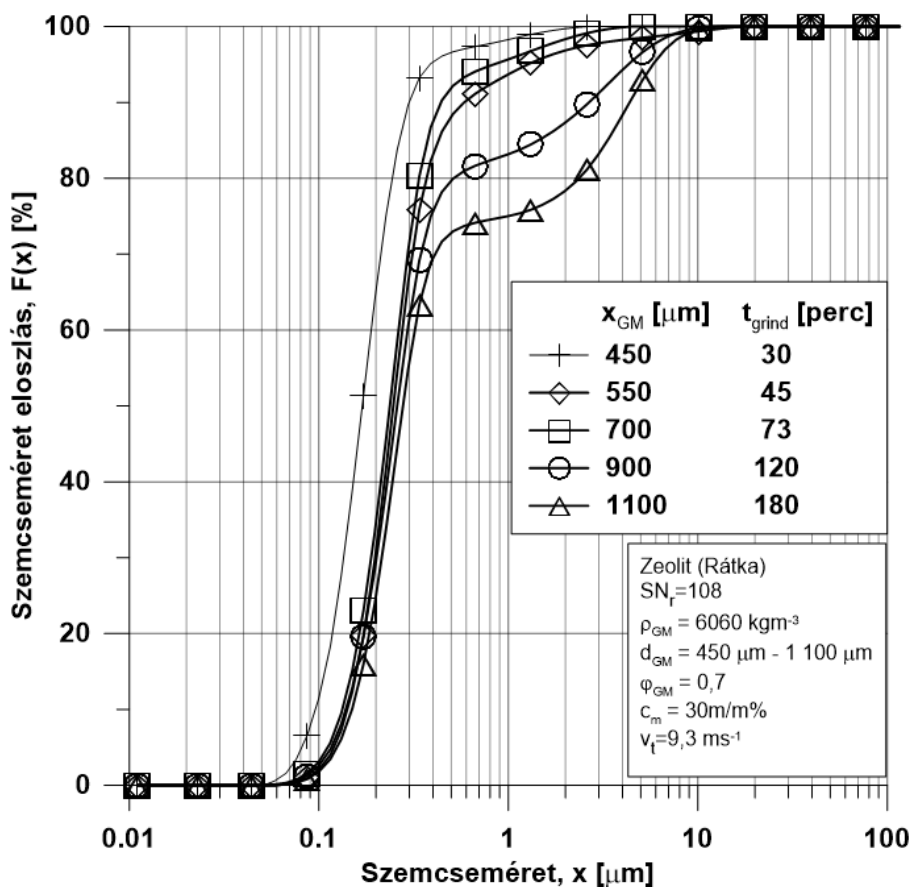
Kwade szerint (Kwade & Schwedes 2007) az optimális szilárdanyag koncentráció csökkenése a termék finomságának növekedésével a szuszpenzió reológiai változásával magyarázható.

Az igénybevételi energia hatása

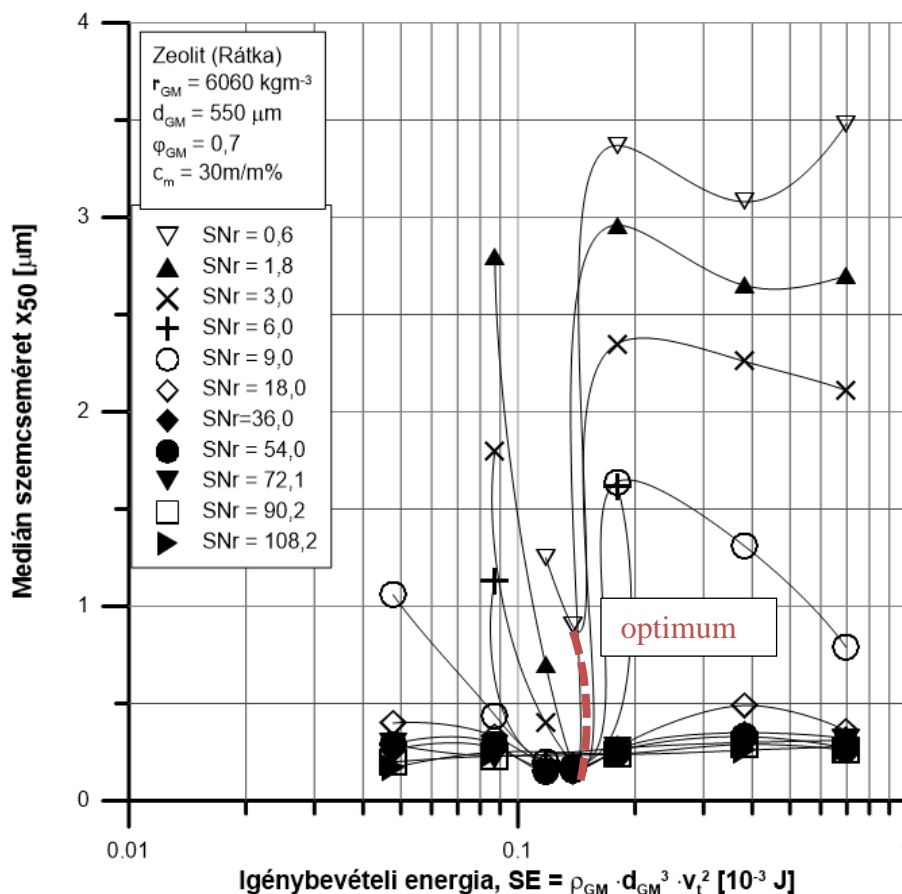
Az igénybevételi energia változását az őrlőtest méretének ($x_{GM} = 450-1100 \mu\text{m}$ közti) és a kerületi sebesség nagyságának ($v_t = 9,3-11,7 \text{ m/s}$ közti) változtatásával értem el.

A következő ábrán (32. ábra) az őrlemény szemcseméret eloszlását ábrázoltam azonos redukált igénybevételi szám esetén. Az őrlőtest töltési foka és a szilárd anyag koncentrációja állandó volt, de az őrlőtest mérete változott. Így az azonos redukált igénybevételi szám elérése különböző őrlési időnél következett be. A 32. ábra alapján megállapítható, hogy minél kisebb az őrlőtest mérete, annál finomabb szemcseméret eloszlás érhető el azonos

redukált igénybevételi számnál. A legfinomabb medián szemcseméretet, $0,17 \mu\text{m}$ -t az általam használt legkisebb őrlőtest mérettel – $450 \mu\text{m}$ - lehetett elérni. Viszont ebben az esetben a malom falára erősen betapadt az őrlemény a reológiai vizsgálatok során (ami lehet a megnövekedett felületi energia következménye). A második legkisebb medián szemcseméret $0,24 \mu\text{m}$ volt, amit az átlagos $550 \mu\text{m}$ méretű őrlőtestekkel értem el. Ennél a beállításnál a reológiai vizsgálat is kivitelezhető volt.



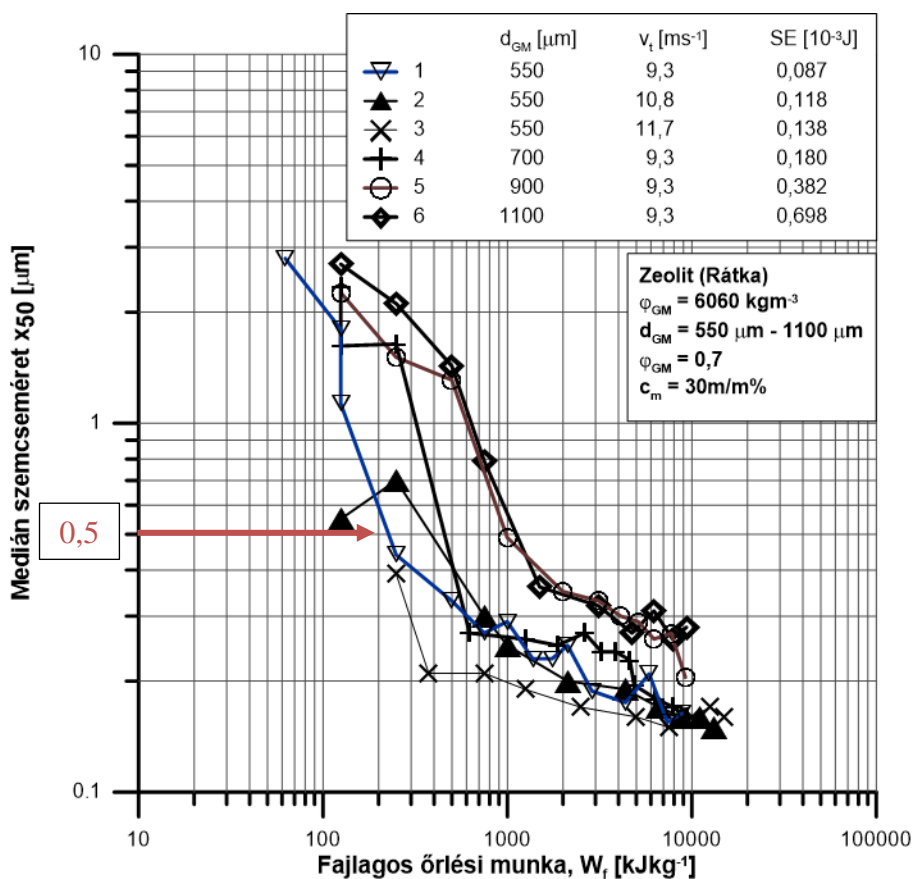
32. ábra: Szemcseméret eloszlás $SN_r=108$ -nál



33. ábra: Medián szemcseméret az igénybevételi energia függvényében adott igénybevételi számok esetén

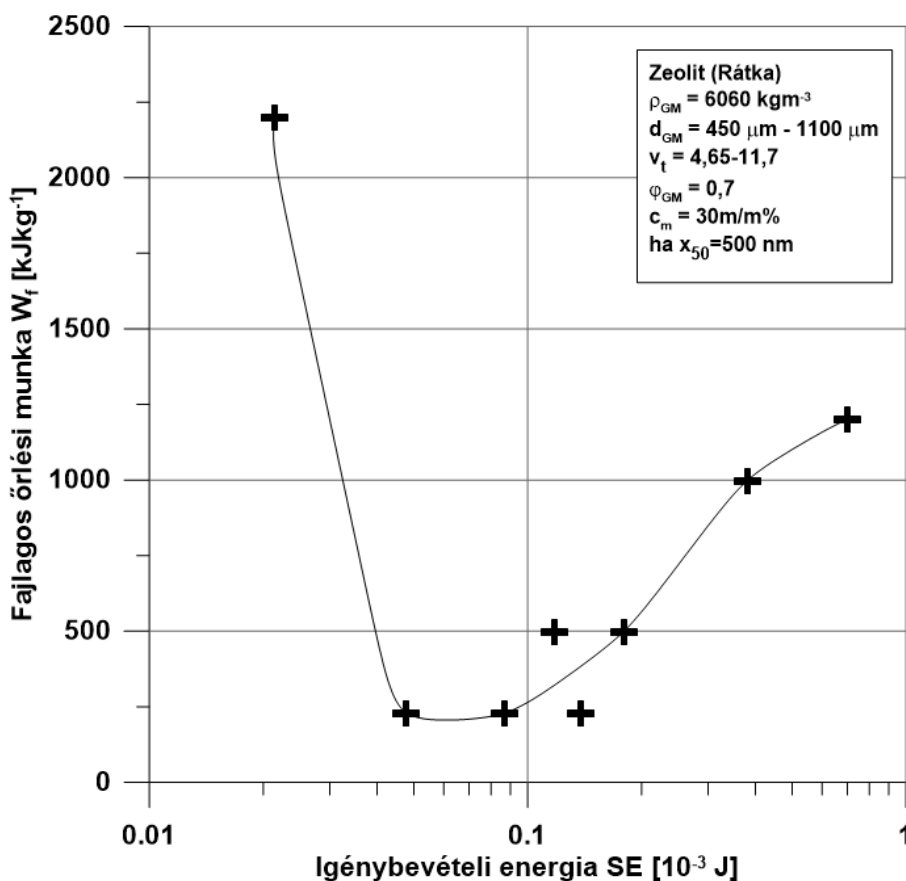
Az optimális igénybevételi energia meghatározásának egyik módja, ha a medián szemcseméretet ábrázoljuk az igénybevételi energia függvényében adott igénybevételi számok esetén (33. ábra). Ebből szemléletesen látható az optimum, ahol a kívánt medián szemcseméret elérhető kis értékű igénybevételi számokkal.

Az optimális igénybevételi energia meghatározásának másik módja, ha a medián szemcseméretet ábrázolom az igénybevételi szám függvényében. A 34. ábráról leolvasható, hogy mekkora igénybevételi szám szükséges a kívánt finomság – medián szemcseméret – eléréséhez. Ezekhez az igénybevételi számokhoz tartozó fajlagos őrlési munka ábrázolható az igénybevételi energia függvényében, amiről leolvasható az optimum.



34. ábra: A medián szemcseméret a fajlagos őrlési energia függvényében

Tehát az optimális őrlési körülmények meghatározásához a fajlagos őrlési munka ábrázolható az igénybevételi energia függvényében, ahogy a 35. ábra szemlélteti. Az 500 nm medián szemcseméret eléréséhez a vizsgált körülmények között az optimális igénybevételi energia $0,0872 \cdot 10^{-3} \text{ J}$, ahol a kívánt finomság eléréséhez a legkisebb fajlagos őrlési munka szükséges.

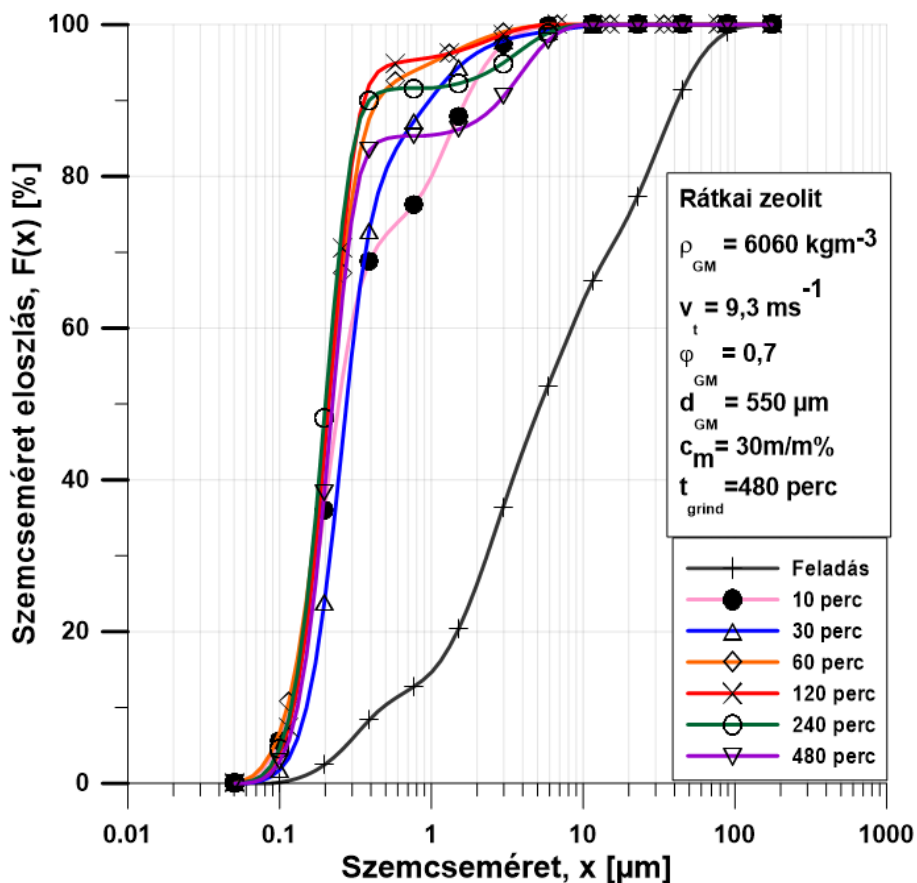


35. ábra: Fajlagos őrlési munka az igénybevételi energia függvényében, ha a kívánt medián szemcseméret 500 nm

Az optimális körülmények között végrehajtott őrlés kinetikai vizsgálata

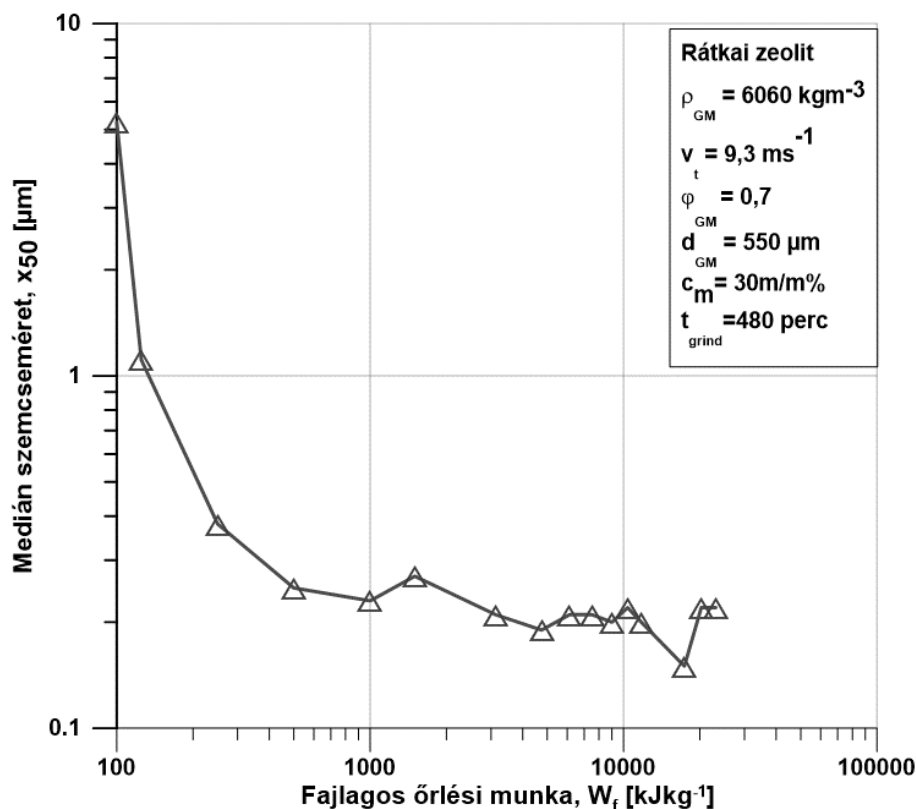
Az optimális őrlési beállítások meghatározását követően egy részletesebb vizsgálatot végeztem annak érdekében, hogy megfigyeljem az anyag diszperzitás, strukturális és reológiai sajátságainak változását őrlés hatására.

Az eredmények alapján megfigyelhető, hogy a szemcseméret gyors finomodása következett be már 10 percnyi őrlést követően, majd egy olyan szakasz következett, ahol szűkebb szemcseméret eloszlású anyag keletkezett (36. ábra). A medián és a 80%-os szemcseméret 0,25 és 1,0 μm -re csökkent 10 percnyi őrlést követően.



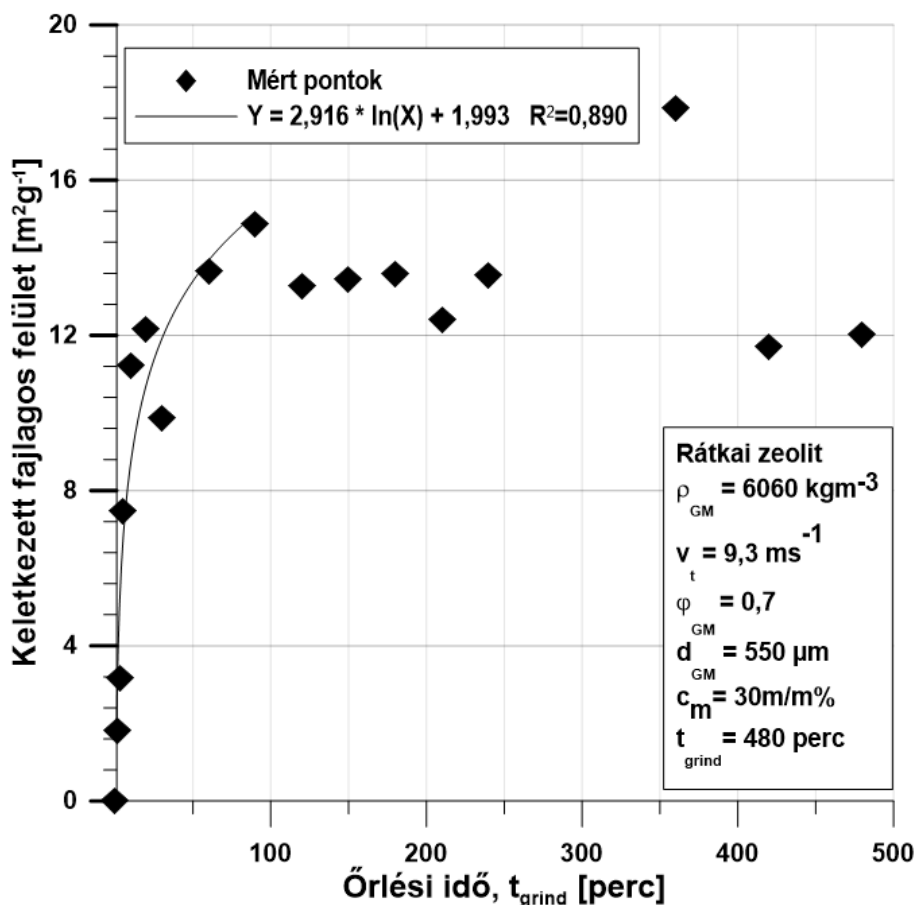
36. ábra: Rátkai zeolit szemcseméret-eloszlás függvénye

A 37. ábra a medián szemcseméretet (x_{50}) ábrázolja a fajlagos őrlési munka függvényében. Az x_{50} jellemző szemcseméret a kezdeti $5,25 \mu\text{m}$ -ről $0,25 \mu\text{m}$ -re csökkent 500 kJkg^{-1} fajlagos őrlési munka (10 percnyi őrlési idő) hatására, majd ezután a további energiabefektetés hatására is csak csekély mértékű szemcseméret csökkenés volt tapasztalható. A továbbiakban 500 kJkg^{-1} és $23\,000 \text{ kJkg}^{-1}$ fajlagos őrlési munka közt $0,25 - 0,15 \mu\text{m}$ közt változott a medián szemcseméret.



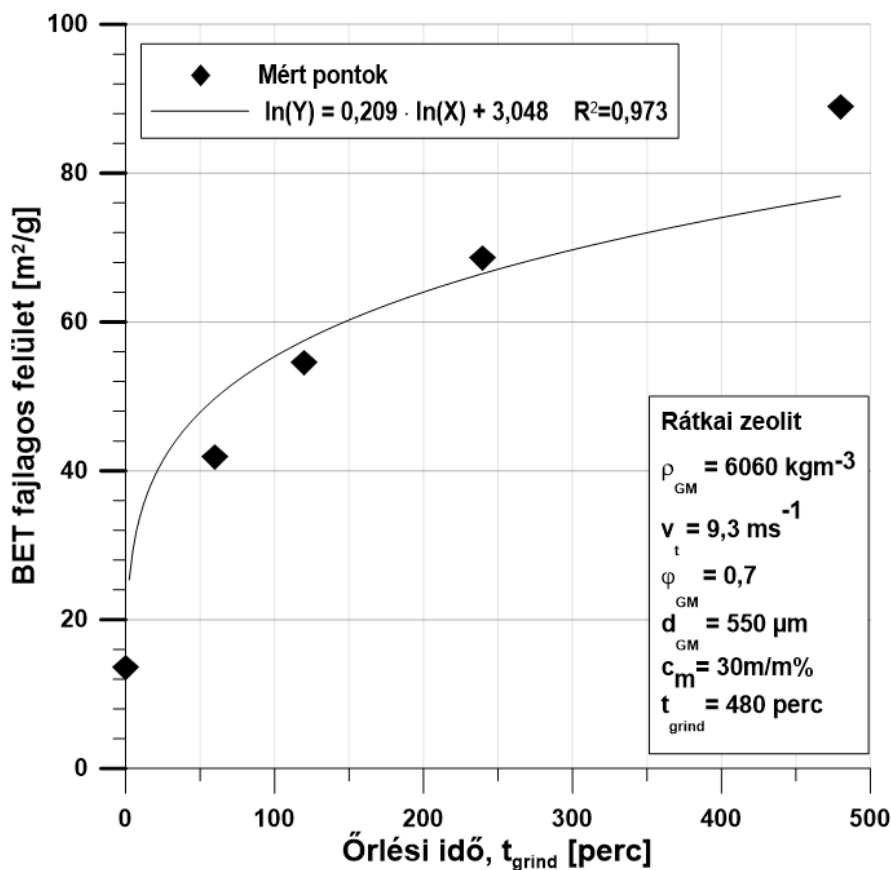
37. ábra: Medián szemcseméret (x_{50}) a fajlagos őrlési munka függvényében

A lézeres szemcseméret eloszlásból számított geometriai fajlagos felületet az őrlési idő függvényben a 38. ábra szemlélteti. A keletkezett fajlagos felület közel lineárisan növekszik 12 m²/g értékig az őrlés kezdetén 1000 kJ/kg fajlagos energia szükségletig, ami az őrlés első 20 perce, ez az őrlés Rittinger szakasza. Ezt egy fluktuáló szakasz követi, amit az aggregálódás vagy agglomerálódási folyamatok okoznak a primer zeolit és az újonnan keletkező másodlagos szemcsék között. A 18 m²/g maximális geometriai fajlagos felületet 17 000 kJ/kg fajlagos energiaszükséglet mellett értem el a kísérlet 360. percében.



38. ábra: A lézeres szemcseméret eloszlásból számított geometriai fajlagos felület az őrlési idő függvényében

A geometriai fajlagos felület mellett meghatároztuk az őrlemény BET fajlagos felületét is. A BET módszerrel mért fajlagos felület látható a következő ábrán (39. ábra). A 39. ábrán megfigyelhető, hogy az őrlés kezdeti szakaszáig, kb. 60 percig nagyobb intenzitással növekszik a teljes fajlagos felület, majd a növekedés üteme lecsökken, de a felület folyamatosan növekszik a 480 perces őrlés végéig. Ez azzal magyarázható, hogy amíg a geometriai fajlagos felület csak a külső felületet adja meg, addig a BET módszer figyelembe veszi a szemcsékben igénybevételek hatására kialakuló repedéseket, mikro- és mezopórusokat is, amelyek nagymértékben hozzájárulnak a felületnövekedéshez.

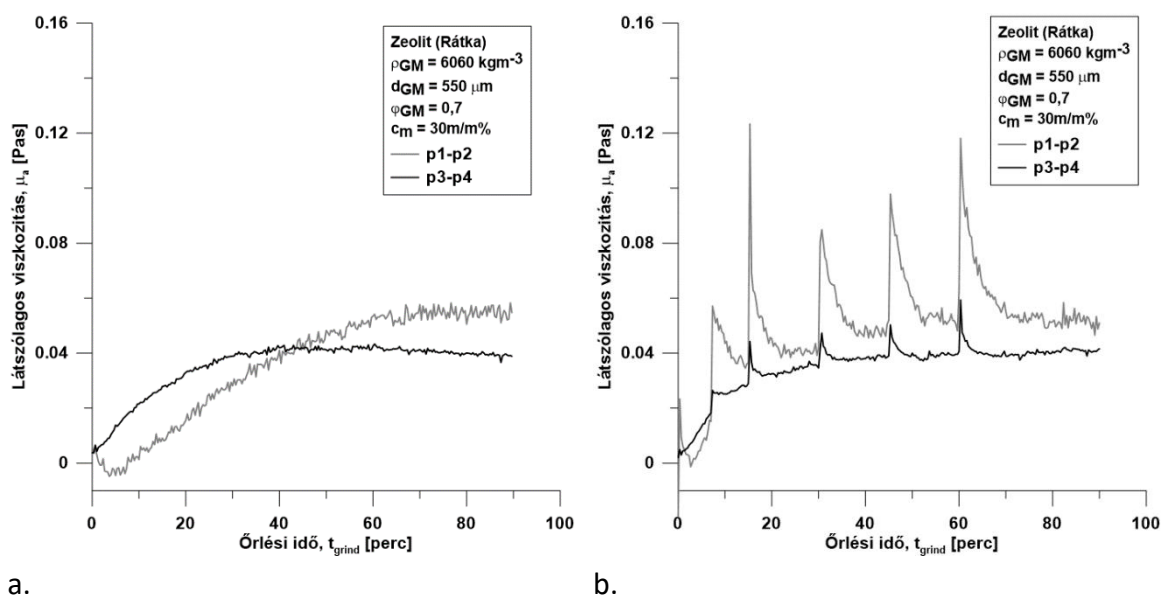


39. ábra: BET fajlagos felület az őrlési idő függvényében

Az optimális őrlési paraméterek mellett részletes reológiai és anyagszerkezeti vizsgálatok történtek, amelyek eredményeit részletesen a következő alfejezetek tartalmazzák.

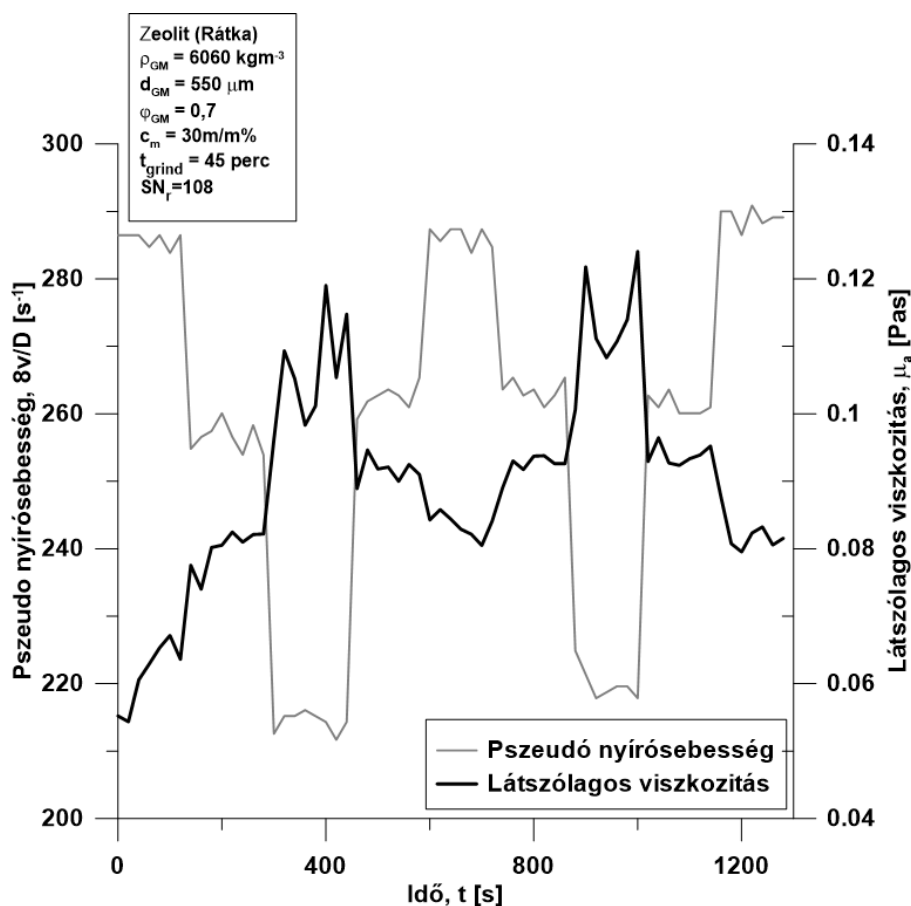
6.2.2 Reológiai eredmények

A reológiai mérési adatokat a kiválasztott optimumnál részletezem, ahol az igénybevételi energia $0,0872 \cdot 10^{-3} \text{ J}$. A 40. ábra a. része a tesztsövekkel mért szuszpenzió látszólagos viszkozitását mutatja az őrlési idő függvényében. A látszólagos viszkozitás nem egy olyan anyagi paraméter, mint a Newtoni folyadékok esetében az abszolút viszkozitás, de kellőképpen jellemzi a folyadék vagy szuszpenzió folyási viselkedését. A látszólagos viszkozitás nagysága arányos a folyadék belső ellenállásával az adott nyírási állapotban. A szuszpenzió belső viszkózus ellenállása kezdetben megemelkedett, és 40 percnél a 10 mm-es cső esetén a maximális 0,043 Pas értéket érte el. A 9 mm átmérőjű csőben mért látszólagos viszkozitás 60 percig tartó őrlésig növekedett, és elérte a 0,053 Pas maximális csúcserőértéket. A maximális értékek után Δp_1 stagnált, és Δp_2 csökkenni kezdett. Mivel a két csőben mért látszólagos viszkozitási értékek nem azonos mértékben változnak, és dinamikusan növekszenek, a szuszpenzió nem-newtoniként viselkedik.



40. ábra: Látszólagos viszkozitás őrlés során ($SE=0,0872 \cdot 10^{-3} J$) a. folyamatos őrlés során, b. független reológiai mérésekkel megszakítva

A folyamatos őrlést bizonyos időközönként megszakítottam, és független cső-reométeres vizsgálatot végeztem. A független reológiai vizsgálat során a malom motorját leállítottam, és a keringetett szuszpenzió áramlási sebességét szisztematikusan változtattam a keringető perisztaltikus szivattyú fordulatszámának beállításával. A 40. ábra b. része mutatja a szuszpenzió látszólagos viszkozitását az őrlési idő függvényében, amikor az őrlést független reológiai mérésekkel megszakítottam. A cső-reométeres vizsgálatot követően a mindkét csőszakaszban mért látszólagos viszkozitások értékei nagyok voltak, amik az őrlés hatására visszaálltak azokra az értékekre, amiket a megszakítás nélküli vizsgálatban mértem. A megfigyelt jelenség reopektikus reológiai viselkedést jelez, mivel a reológiai vizsgálat során a szuszpenzió viszkózus ellenállása az idővel vagy a nyírással arányosan nőtt.



41. ábra: Pseudo nyírósebesség és látszólagos viszkozitás a cső-reométer vizsgálatához szükséges idő függvényében ($SE=0,0872 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ és $SN_r=108$)

Egy független cső-reométer vizsgálat során a perisztaltikus szivattyú fordulatszámát változtattam; három különböző fordulatszámra állítottam be csökkenő és növekvő tendenciával is. A mért pseudo nyírósebességet és a látszólagos viszkozitást az őrlési idő függvényében ábrázoltam a 41. ábrán a 45 perces őrlési idő során nyert szuszpenzió esetén ($SN_r = 108$). A független cső-reométer vizsgálat ideje kb. 20 perc volt, és a perisztaltikus szivattyú sebességét 2 percig állandó értéken tartottam, mielőtt új értékre váltottam. A látszólagos viszkozitás csökkent, ha a nyírási sebesség növekedett, és a látszólagos viszkozitás növekedett, ha a nyírási sebesség állandó értéken volt. Ez egyfajta nyíróérzékeny (shear thickening) reológiai viselkedést jelez. Ez az ábra nem mutatja a független reológiai mérésből kapható pseudo nyíró (nyírófeszültség – nyírási sebesség) görbét, de a csúcsokból erre is következtetni lehet.

Két pseudo nyírási pontot – mindkét cső esetén egyet-egyet – diszkrét időperiódusban mértem. Két pont elég ahhoz, hogy meghatározható legyen a nem-newtoni reológiai modell, ha a modell típusa ismert, ami ebben az esetben nem ismert. Az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált zeolit szuszpenzió viszkózus ellenállása változik az idővel és a malomban létrejövő igénybevételek hatására is. Ebből következik, hogy időfüggő nem-newtoni reológiai modell segítségével lehetne jellemezni a zeolit szuszpenzió reológiai viselkedését, de ilyen modellt még nem dolgoztak ki.

6.2.3 Az anyag strukturális sajátosságainak változása az őrlés hatására

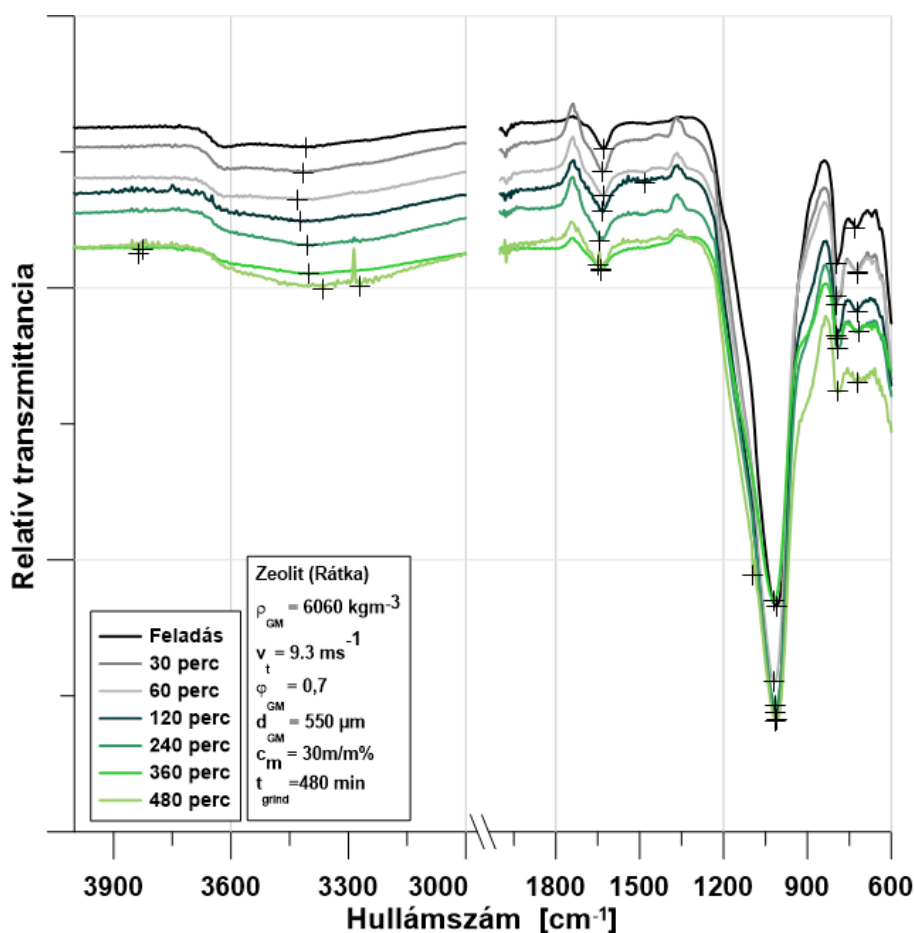
Zeolit anyagszerkezete (FTIR)

Az FTIR mérés alkalmas arra, hogy információt szolgáltatson a tetraéderez zeolitok szerkezetéről, szerkezet változásairól és a kation helyettesítésről (Si^{4+} -et Al^{3+}) (Elaiopoulos et al. 2008; Zhao et al. 1998; Breck 1973; Mozgawa et al. 2011). Az előző őrlésdinamikai vizsgálatból származó őrlmények FTIR mérési eredményei a következő ábrán (42. ábra) láthatók, ahol a jellegzetes csúcsokat bejelöltem, és egy táblázatban (11. táblázat) összegeztem.

Az $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ tartományban a Si-O-Si és Si-O-Al kötések okozta rezgési sávok jelennek meg, ahol a legerősebb rezgési sáv 1010 cm^{-1} hullámszámnál jelenik meg. Ez az aszimmetrikus vegyértékrezgés minden zeolitban megtalálható a belső tetraéder rezgéseknek köszönhetően (Perraki & Orfanoudaki 2004). Ennek a vegyértékrezgésnek a kristályszerkezet alumínium tartalmának becslésekor van jelentősége. A szerkezet nSi/nAl arányától függ, és az egységnyi Al atom meghatározása során veszik figyelembe (Elaiopoulos et al. 2010). Kisebb hullámszám növekvő Al atom tartalmat jelez a tetraéderez szerkezetben. Ezen kívül a Si^{4+} ion Al^{3+} ionnal történő helyettesítések a TOT szög csökken, az eredményül kapott frekvencia kisebb az Al-O kötés gyengébb karakterének és megnövekedett hosszának következtében, az Si-O-Al kötés módjára vonatkozó erő kisebb, mint a megfelelő Si-O-Si kötés esetén. Így várható, hogy minél több Al^{3+} ion hiányzik a szerkezetből, annál inkább nagyobb hullámszám felé tolódik ez a sáv az FTIR spektrumon (Elaiopoulos et al. 2008). A kiinduló mintánál 1011 cm^{-1} hullámszámnál található az asszimmetrikus vegyértékrezgés Si-O-Al sáv, majd 60 percnyi őrlést követően 1018 cm^{-1} felé tolódik, 360 percnyi őrlést követően 1021 cm^{-1} hullámszámon mérhető.

Valamennyi FTIR spektrum esetén a sávok szélesek, ami arra utal, hogy minden minta különböző kristályos fázisokból és amorf részből áll (Blanco Varela et al. 2006). Egy gyenge sáv mindegyik spektrumon megjelenik 795 cm^{-1} hullámszámnál, ami kvarc vagy amorf SiO_2 jelenlétére utal. A rezgések 1600 és 3700 cm^{-1} hullámszámoknál a zeolitban lévő víz jelenlétére utalnak (Elaiopoulos et al. 2008).

A $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ hullámszámok közti tartományban (590 és 720 cm^{-1}) a cserélhető kationokhoz köthető sávok jelennek meg (Blanco Varela et al. 2006; Elizalde-González et al. 2001). Ezeknek a sávoknak az intenzitása alacsonyabb a 360 és 480 perces minták esetén a kiinduló mintához képest, ami utalhat a kristályosodás csökkenő mértékére. Ezek a csúcsok függetlenek a csatornát alkotó kationok jellegétől és a Si/Al aránytól.



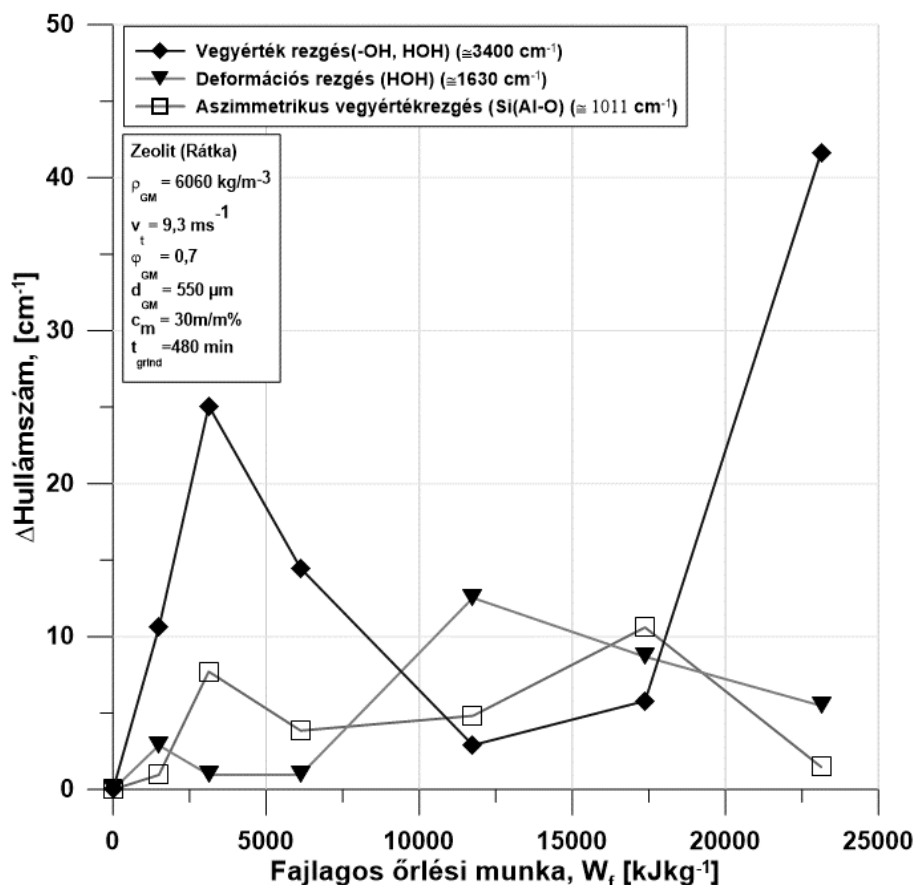
42. ábra: Rátkai zeolit FTIR spektruma őrlés során

Új sávok jelennek meg a 480 perces minta esetén: 553 és 565 cm^{-1} (szimmetrikus vegyértékrezgés (Si–O–Si és Al–O–Si kötések)), 1093 cm^{-1} (aszimmetrikus vegyértékrezgés (Si(Al–O))) és 1650 cm^{-1} (síkbeli deformációs rezgés (HOH)) hullámszámoknál. Az 1093 cm^{-1} hullámszámnál látható sáv, amely takarásban van a nagyobb és szélesebb 1010 cm^{-1} körüli sávtól, a krisztobalit és a szmektit jelenlétének köszönhető, és amorf szilícium-dioxid jelenlétére is utal (Elaiopoulos et al. 2008).

11. táblázat: Jellegzetes rezgéseket összefoglaló táblázat a rátkai zeolit őrlése során

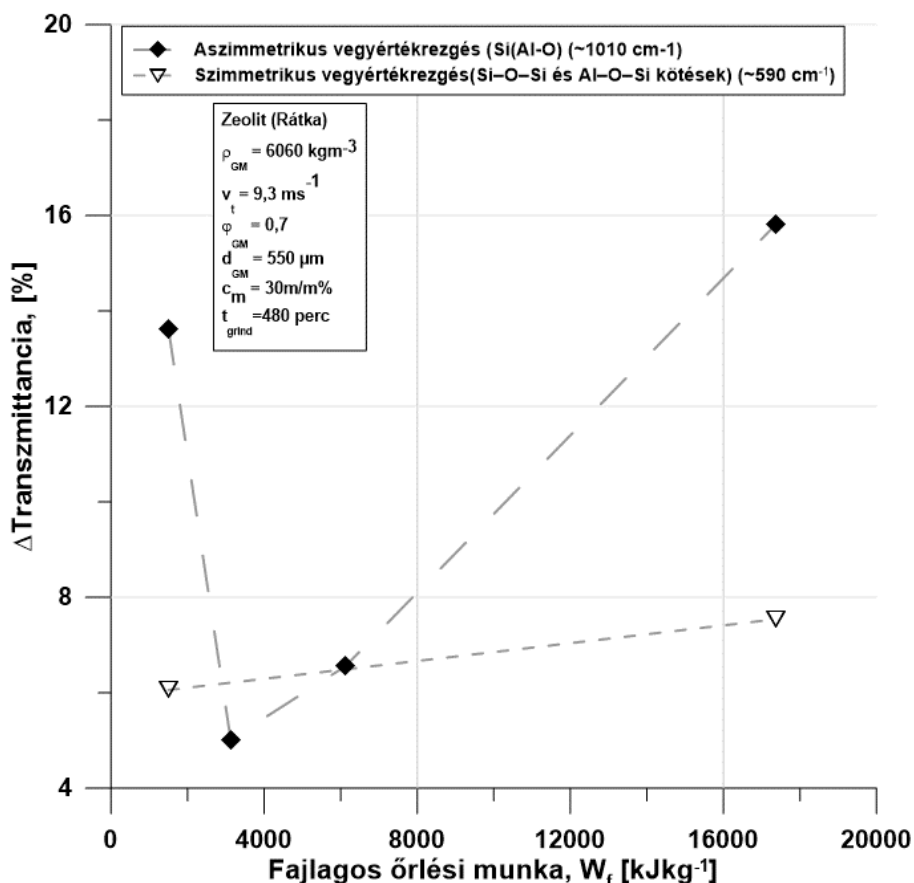
Minta	Feladás	30 perc	60 perc	120 perc	240 perc	360 perc	480 perc
Szimmetrikus vegyértékrezgés (Si– O–Si és Al–O–Si kötések)	594	590	594	595	592	592	553, 565, 591
Szimmetrikus vegyértékrezgés (Si– O–Si és Al–O–Si kötések)	729	721	720	721	716	714	722
Szimmetrikus vegyértékrezgés Si-O- Si(Al)	795	796	795	795	794	793	792
Asszimmetrikus vegyértékrezgés (Si(Al-O))	1011	1011	1018	1014	1015	1021	1012, 1093
Síkbeli deformációs rezgés (HOH)	1631	1633	1630	1631	1643	1639	1636, 1650
Vegyértékrezgés (-OH, HOH)	3407	3417	3432	3421	3404	3401	3269, 3365

Sáv eltolódás is megfigyelhető, ahogy azt a 43. ábra szemlélteti. A hullámszám változást mutatja a fajlagos őrlési munka függvényében. A legjelentősebb sáv eltolódás az 1010 cm^{-1} körüli asszimmetrikus vegyértékrezgés (Si(Al-O)) és a 3400 cm^{-1} körüli vegyértékrezgés (-OH, HOH) esetén tapasztalható. A csúcsetolódások alapján megállapítható, hogy a zeolit minta anyagszerkezete a mechanikai aktiválás hatására olyan mértékben megváltozott, hogy azt FTIR mérésekkel is ki lehet mutatni.



43. ábra: FTIR spektrum hullámszám változása a fajlagos őrlési munka függvényében

A 44. ábra az FTIR spektrum intenzitás változását mutatja az őrlés fajlagos őrlési munkaszükségletének függvényében. Itt csak a legjelentősebb változásokat tüntettem fel, ami az 1010 cm⁻¹ aszimmetrikus vegyértékrezgés (Si(Al-O)) és az 590 cm⁻¹ szimmetrikus vegyértékrezgés (Si-O-Si és Al-O-Si kötések) esetén nagyobb, mint a műszer felbontó képessége (4 cm⁻¹).



44. ábra: FTIR sávok intenzitásának változása az őrlési munka függvényében

A 44. ábráról két transzmittancia maximumot lehet leolvasni, ami 1100 és 17 375 kJ/kg fajlagos őrlési munka (30 és 360 perc) után mért mintákhoz tartoznak. Mindkét görbének a maximuma az utolsó, 17 375 kJ/kg őrlési munkához tartozó mintánál mért, 8 és 16%-os intenzitás változás.

Zeolit ásványos összetétele (XRD)

A szerkezeti jellemzés a röntgen por-diffraktometriás (XRD) méréseken végzett Rietveld finomítással történt. Az amorf hányad meghatározására többféle eljárást is alkalmazhatunk (Hegman et al. 2011), melyek közül a belső standardos eljárás illetve a szórt intenzitás terület alapú integrálása és kvantifikálása a gyakrabban használt. A második eljárás akkor ad pontos eredményeket, ha a kristályos fázisok Rietveld illesztéssel történő számolását kombinálni tudjuk az amorf púp(ok) szórási arányának (területének) integrálásával (Farkas et al. 2015). Erre a TOPAS4 szoftver ad lehetőséget, kísérletileg kipróbált eljárással (Mádai et al. 2015) 1 százalékon belüli hibával. Azonban ez az eljárás bizonytalan és kerülendő, ha az összes kristályos fázis és amorf hányad kémiai összetétele között nagy a különbség, pl. szerves anyag mészkőben, mivel ilyenkor a szórt intenzitás skálázási faktora (Hegman et al. 2011)

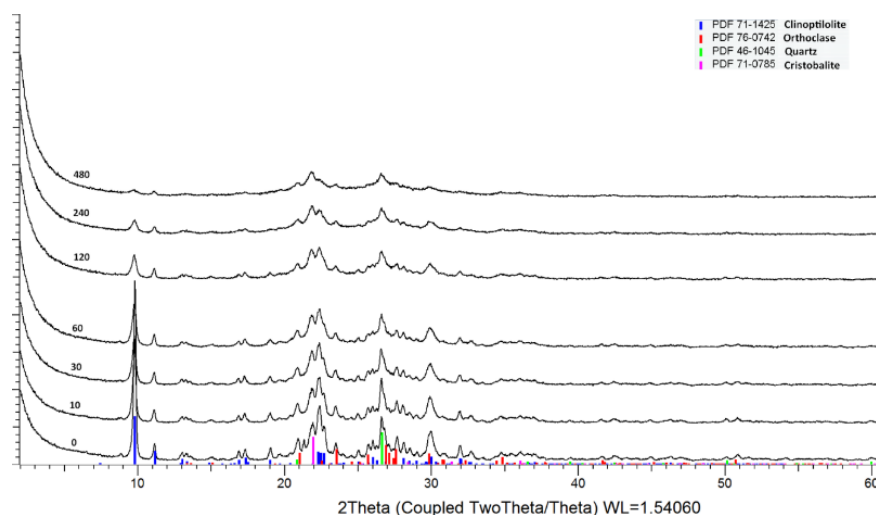
nagyon eltérő lesz. A zeolitos anyag esetében ez nem áll fenn, a kiindulási amorf anyag és az őrlés során keletkezett amorf frakció is olyan szilikátos anyag, aminek kémiai összetétele nagyon hasonló. A természetben képződött amorf hányad tulajdonképpen egy olyan „maradék” ami nem kristályosodott ki, pl. kőzetüveg vagy horzsakő. Az őrlés során pedig a kristályos alkotókat roncsoltam, tehát a rendszer kémiai összetétele nem változott. A mennyiségi eredmények hibája a minták inhomogenitása és az amorfizáció hatására 5 relatív százalék alatti.

A zeolit fázisösszetételének változását az őrlési idő szerint a 12. táblázat és 45. ábra szemlélteti. Kiemelkedő változást eredményezett a mechanikai aktiválás a kristályos klinoptilolit esetében, amely részaránya 480 perces őrlést követően 38,2%-ról 13,1%-ra csökkent, mindeközben a röntgen-amorf rész hányada 11%-ról 63%-ra növekedett.

12. táblázat: Ásványfázisok mennyiségei az őrlés során XRD-vel mérve (m/m%) (a.h. – alacsony hőmérsékletű, m.h. – magas hőmérsékletű)

Fázis neve	Feladás	10 perc	30 perc	60 perc	120 perc	240 perc	480 perc
Klinoptilolit PDF 80-0464	38,2	39,4	36,9	31,6	25,2	19,0	13,1
Kvarc PDF 46-1045	9,6	9,1	10,0	8,5	7,7	6,9	6,7
Krisztobalit a. h. PDF 77-1316	17,3	14,0	13,1	12,3	10,4	8,5	5,8
Ortoklász, PDF 31-0966	11,3	9,6	8,3	7,6	6,1	3,9	4,2
Szanidin (Na_{0.16}), PDF 83-1657	2,8	5,2	4,8	3,7	3,9	4,8	3,8
Illit 2M1, PDF 26-0911	7,7	4,7	5,9	5,6	5,0	3,6	3,0
Krisztobalit m. h., PDF 85-0621	0,8	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3
Mordenit, PDF 29-1257	1,3	0,7	0,5	0,6	0,5	0,0	0,0
Amorf	11,0	17,0	20,0	30,0	41,0	53,0	63,0
SZUM	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A stabil kristályszerkezettel rendelkező kvarc részaránya is megváltozott az őrlés során. Általánosságban elmondható, hogy a zeolitot alkotó összes jellemző ásvány részaránya megváltozott a mechanikai aktiválás következtében.



45. ábra: A különböző ideig őrlött zeolit minták XRD felvételei, csak a fő kristályos alkotók jelölve

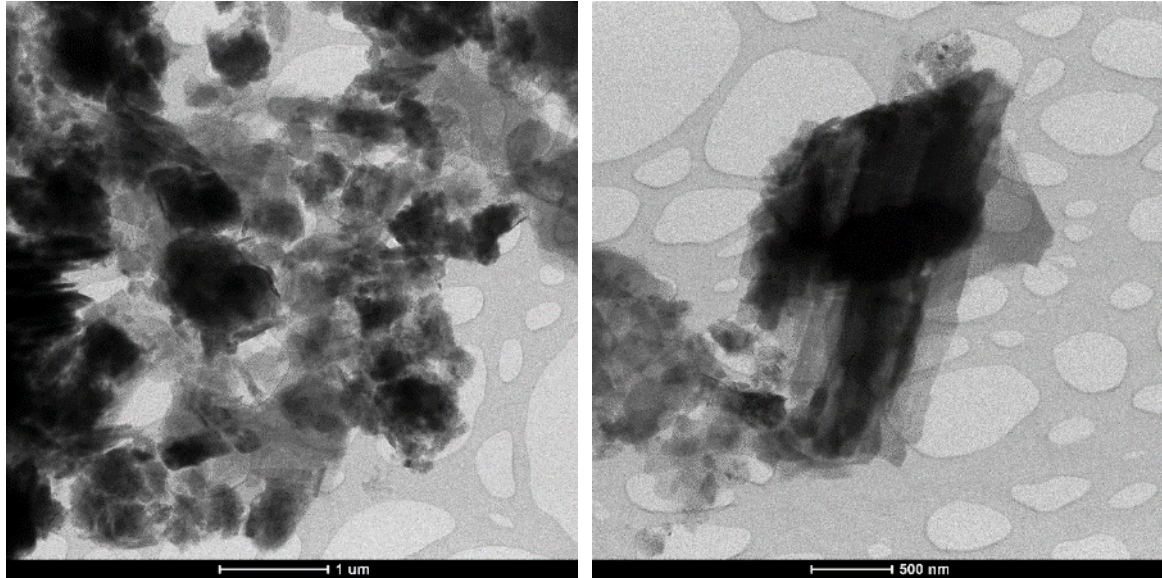
Az ásványos összetétel és az őrlés kinetikai paraméter közötti összefüggéseket a későbbi 6.2.3 fejezetben fejtem ki.

Zeolit nanoszerkezete (TEM)

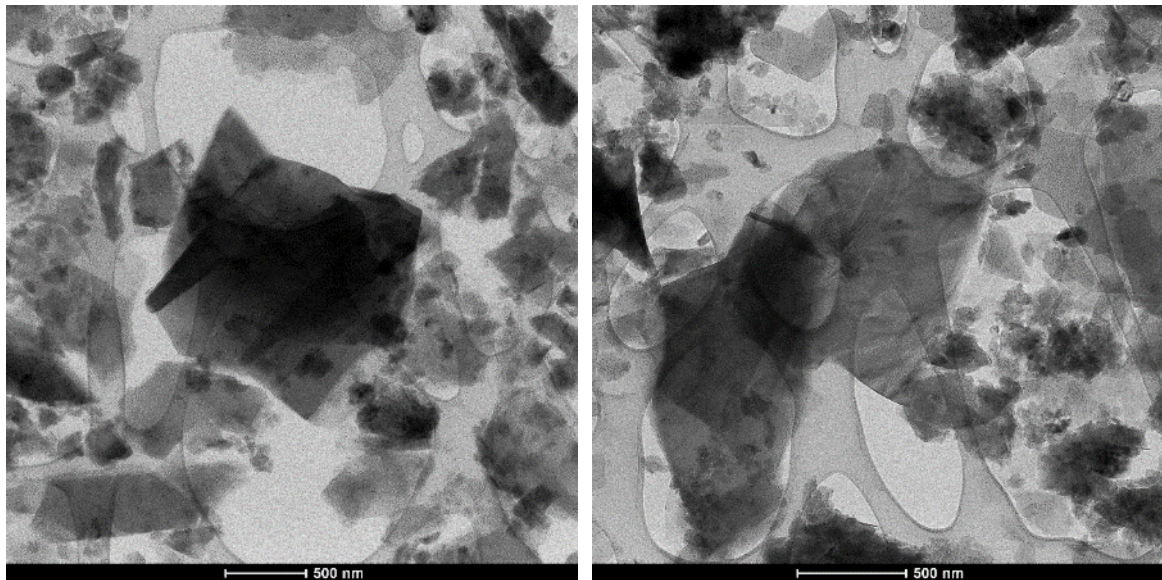
A transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvételek a 46-47. ábrákon láthatók. Egy mintáról többféle felvétel készült: világos látóterű amplitúdó kontrasztos (46. ábra), és gyűrűs diffrakciós felvétel a halmazokról (47. ábra), továbbá egykristály diffrakciós felvétel. Amelyik kristályról nem lehetett megállapítani, hogy pontosan mi, arról különböző orientációjú egykristály diffrakciós kép, valamint kémiai összetétel mérés is. A diffrakciós képek minden esetben területhatárolt diffrakciós képek, 170-800 nm-es területről készült felvételek.

A világos látóterű amplitúdó kontrasztos felvételek alapján a feladás szemcséi (46. ábra A.) valójában még túl nagyok a TEM felvételeken történő értelmezéshez; túlnyomó részt 1 μm feletti szemcséket tartalmazott. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a kémiai összetétel az XRD mérésekkel kapott kvalitatív eredménnyel összhangban van az alábbiak szerint: klinoptilolit K, Ca (sugárérzékeny), kálicföldpát (csak K), rétegszilikát (sok vas tartalommal) (sugárérzékeny), szanidin (Na, K) és TiO_2 .

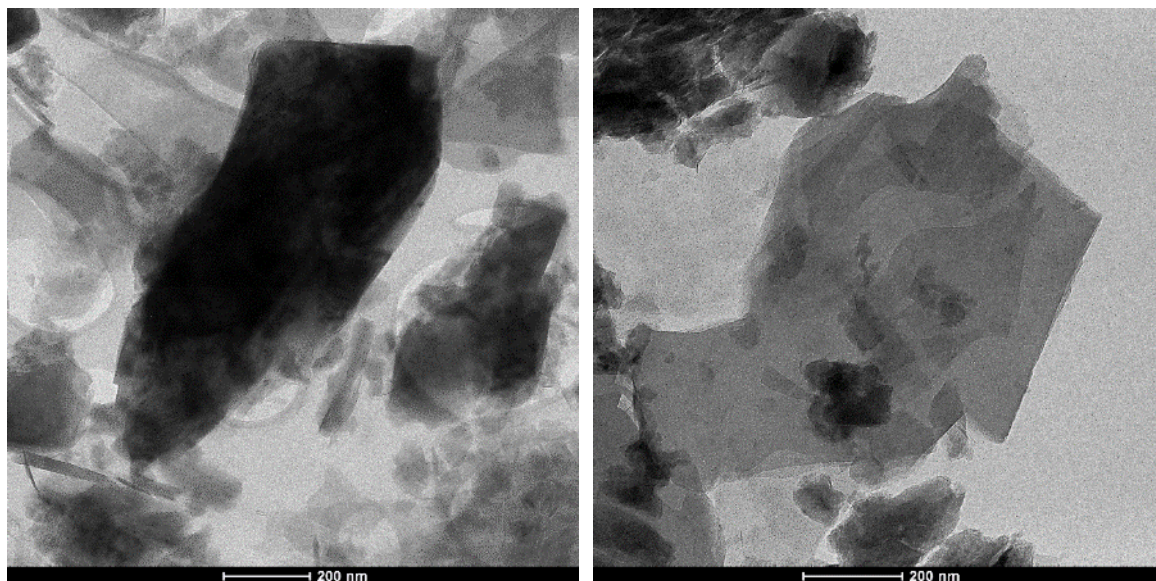
A 30 perces mechanikai aktiválást követően előállított szemcsék heterogének morfológiában és megjelenésben (46. ábra B.). A vizsgált minta tartalmaz 1-0,5 μm körüli „nagyobb” szemcséket, emellett 100-200 nm közti szemcsék aggregálódott halmazát. A 60 perces tartózkodási idő során nyert zeolit szemcsék (46. ábra C.) hasonló jellegűek, még mindig megmaradnak a nagy szemcsék, valamint emellett a pár száz nm-es szemcsék halmaza aggregálódva. A 30 és a 60 perces minták a felvételek alapján nem különböznek jelentős mértékben.



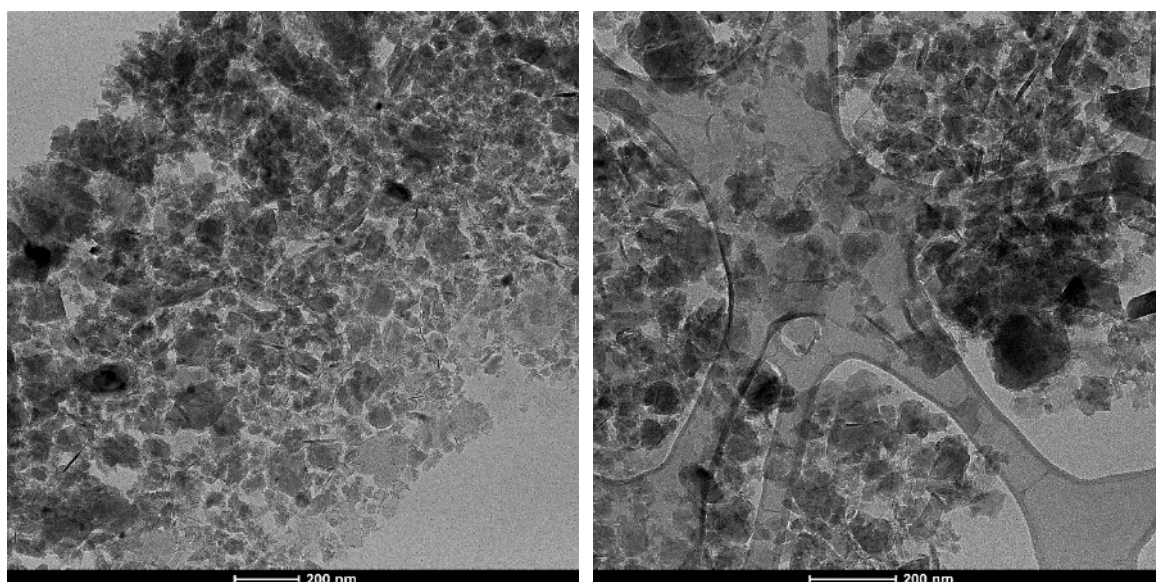
A. TEM felvételek a feladott zeolit mintáról



B. TEM felvételek a 30 percig őrölt mintáról



C. TEM felvételek a 60 percig őrölt mintáról



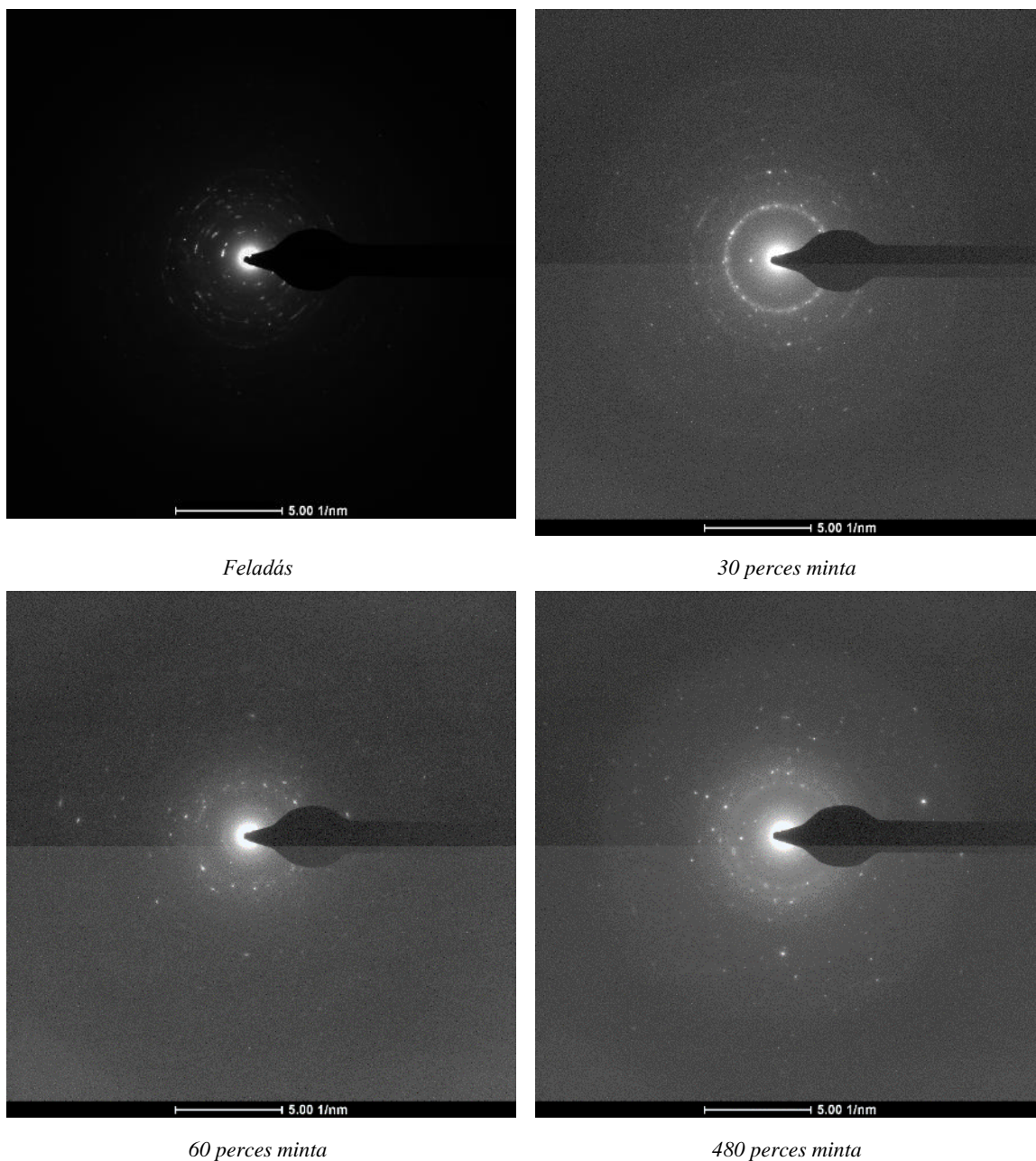
D. TEM felvételek a 480 percig őrölt mintáról

46. ábra: Világos látóterű amplitúdó kontrasztos TEM felvételek a természetes zeolitról különböző őrlési idők esetén

A 480 percig őrölt mintáról készült két felvétel teljesen megegyezett, ahol a szemcsék nagy része 50-100 nm alatt van. Tehát már nem jelennek meg az 1-0,5 μm körüli nagyobb szemcsék, hanem a nagy szemcsék 100 nm körül vannak. Ebben a mintában nagyon nehéz orientált egykristály diffrakciós felvételeket készíteni, mert a szemcsék aggregátumokban fordulnak elő.

A 30 és 60 perces minták (47. ábra) gyűrűs diffrakciós képén az amorf gyűrű még elég gyenge, nehéz megállapítani, hogy valóban megjelenik-e. Ezzel szemben a 480 perces minta esetén ez határozottan megjelenik. Ezt az eredményt alátámasztják az elvégzett röntgendiffrakció vizsgálatok eredményei, amely alapján a 480 percig mechanikailag aktivált zeolit jelentős amorfizációt szenvedett. Az amorf részt mutató gyűrű 3,5-4 Å körül

jelenik meg. Mindeközben a klinoptilolit tartalom is megmarad 8 Å körüli gyűrűként, ahogy az a 47. ábrán látható.



47. ábra: Gyűrűs diffrakciós felvételek az őrlés során

A krisztobalit és a klinoptilolit is nagyon sugár érzékeny, tehát az elektronsugár alatt nagyon gyorsan amorfizálódik. Ezért a mérések folyamatosan csökkentett sugár árammal történtek. A zeolitokról orientált egykristály diffrakciós képek készültek, ami alatt akár egy percre is érheti a sugár a mintát, mire beállítható a rendszer. Viszont egy ilyen diffrakciós kép elkészülte 5-10 másodperc, és sokkal kisebb sugárterhelés. Tehát ha a sugár érzékeny klinoptilolit az egy perces orientált egykristály diffrakciós képek készítése során nem amorfizálódik, akkor a gyűrűs diffrakciós felvételeknél sem, ami rövidebb idő és kisebb sugár áramú.

A gyűrűs diffrakciós képeken a 13. táblázatban összegzett gyűrűk jelennek meg, a véletlenszerűen eloszló diffrakciós maximumok (fényes pontok) mellett. Ez mutatja, hogy a vizsgált területen nanokristályos és amorf anyag jelenik meg egyidejűleg, a kristallitok véletlenszerű elrendeződésével.

13. táblázat: A gyűrűs diffrakciós felvételeken megjelenő gyűrűk és azokat jellemző fázisok

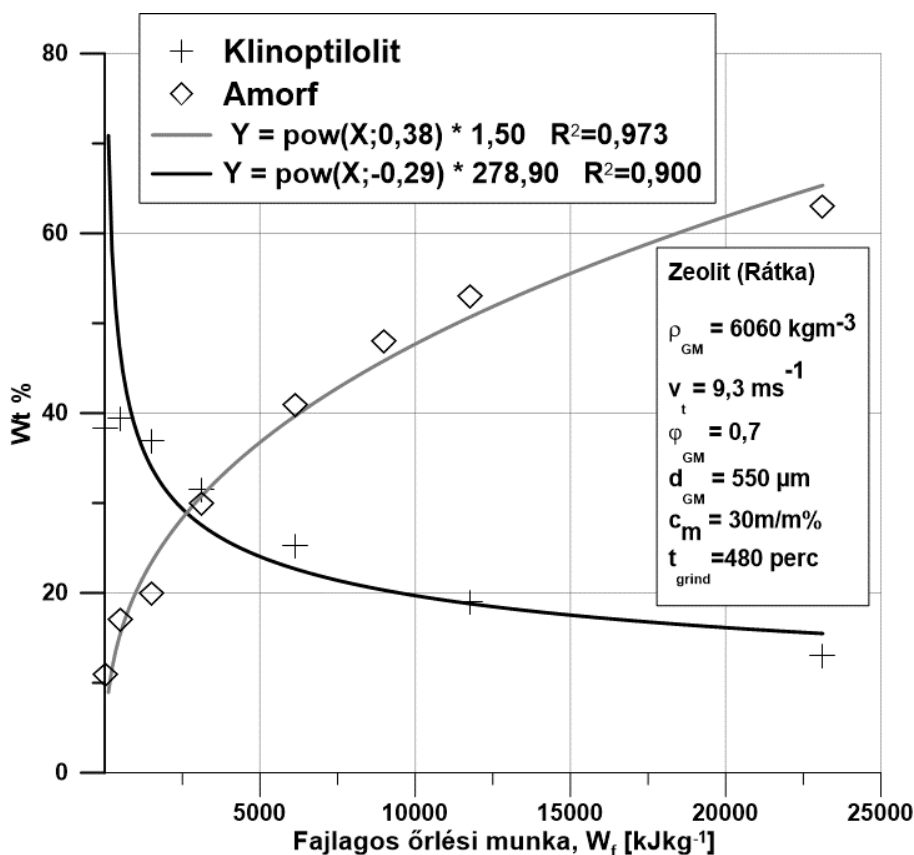
Fázis neve	Gyűrű átmérője [Å]
Klinoptilolit	8; legnagyobb intenzitású csúcs
Földpát	6,7; (110) és (010) csúcsok
Krisztolabit	4,1; legnagyobb intenzitású csúcs
Illit	4,5; 10; (110) illetve (010) csúcsok
Mordenit	9; legnagyobb intenzitású csúcs
Amorf	3,5-4

A kémiai összetételben jól meg lehet különböztetni a káli-földpátot és a zeolitot, amely jó korrelációt mutatott az XRD vizsgálatok eredményeivel. A zeolitokban megjelenik a kálium és a kalcium is, míg a káli-földpátokban csak a kálium mutatkozik. A kémiai összetételből képletet nem lehetett készíteni a jelenlévő víz és sugár érzékeny anyagok miatt, továbbá az oxigén tartalma is eltérhet, kation eltérések lehetnek, a rétegek közötti kationok eltűnhetnek a sugárzás hatására a rétegszilikátok esetén.

6.2.4 Összefüggések a malom üzemjellemzői és a zeolit anyagtulajdonságai között

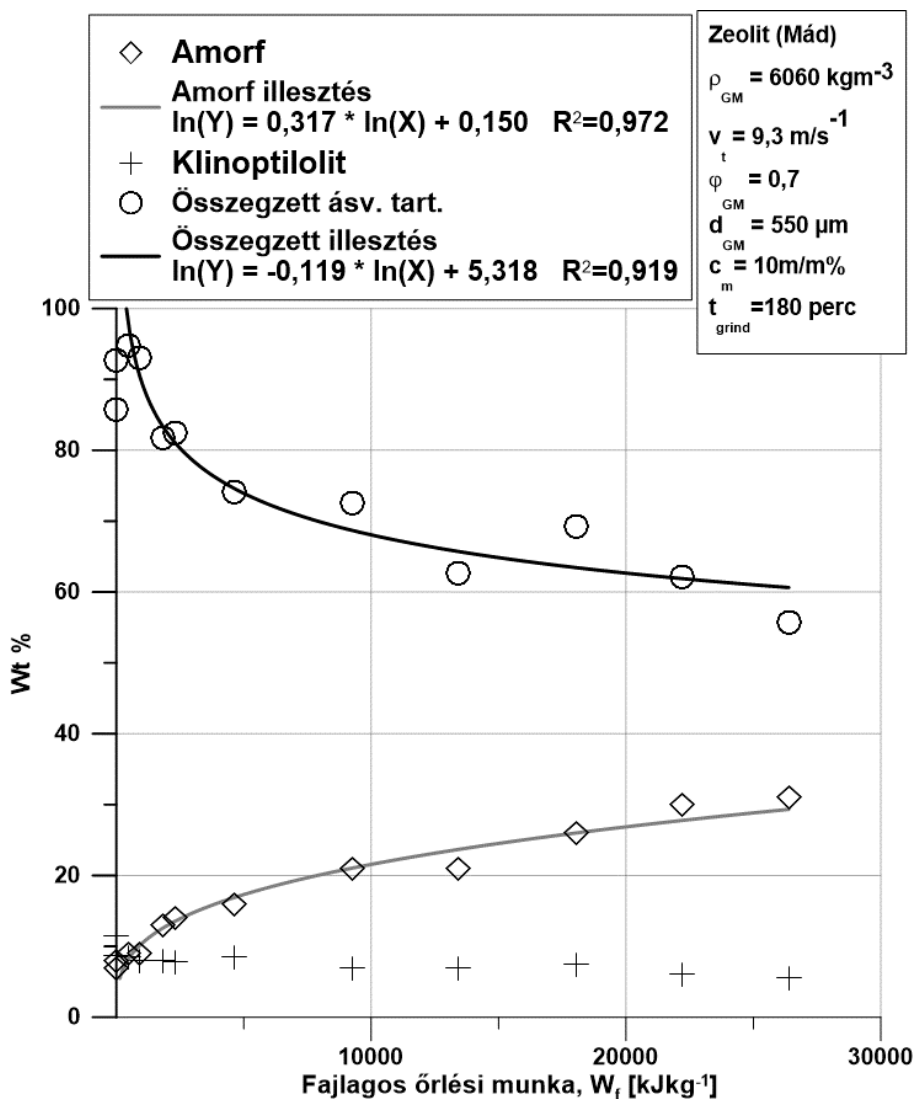
Ebben a fejezetben a malom üzem jellemzői és a zeolit strukturális sajátosságai közt mutatom be az összefüggéseket.

A 48. ábra a rátkai zeolit ásványi fázisösszetételének változását ábrázolja az őrlés fajlagos munkaszükségletének függvényében. Ez alapján megállapítható, hogy a fajlagos őrlési munka növekedésével hatványfüggvény szerint nő a zeolit amorf fázis tartalma és ezzel párhuzamosan hatványfüggvény szerint csökken a klinoptilolit tartalma. Az illesztések korrelációs együtthatói a következők: $R^2_{\text{amorf}}=0,973$, $R^2_{\text{klin}}=0,900$.



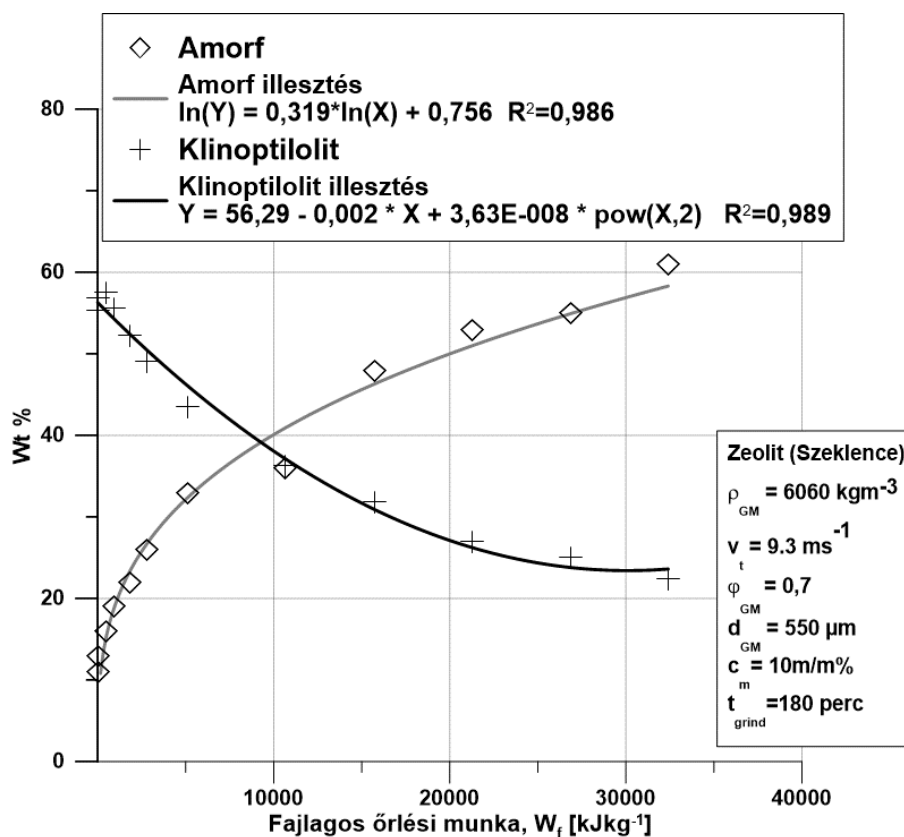
48. ábra: Rátkai zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során

A fázisösszetétel (röntgenamorf tartalom) változása az őrlés fajlagos munkaszükségletének függvényében nemcsak a rátkai zeolit esetén változik hatványfüggvény szerint. A mádi és a szeklencei zeolit estében is hasonló jelenséget tapasztaltam. A 49. ábra és a 50. ábra a mádi és a szeklencei zeolit őrlése során bekövetkező fázisösszetétel változást mutatja a fajlagos őrlési munka függvényében. Ebben a két esetben is az amorf tartalom hatványfüggvény szerint növekedett, és az illesztések korreláció együtthatói ezekben az esetekben is 0,97 feletti értékek voltak.



49. ábra: Mádi zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során

A mádi zeolit esetében (49. ábra) a klinoptilolit tartalom kisebb volt a másik két lelőhelyről származó mintához képest, ami ebben az esetben lineárisan csökkent az őrlés hatására. Ha összegzem a főbb kristályos alkotók mennyiségét - mint a klinoptilolit, krisztobalit, heulandit, és szmektit - akkor a csökkenés mértéke ebben az esetben is hatványfüggvénnyel leírható. Ez a megfigyelés arra utal, hogy a zeolit mellett jelenlévő nagy keménységű ásványok másodlagos őrlési hatására - mint a kvarc, krisztobalit és földpátok - a zeolit kristallitok nagyobb mértékben amorfizálódnak.



50. ábra: Szeklencei zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során

A klinoptilolit és az amorf tartalom változása a fajlagos őrlési munka függvényében leírható hatványfüggvénnyel. Tehát az amorfizáció mindhárom őrlési (Rittinger, aggregációs és agglomerációs) szakaszban végbement.

7. Összefoglalás

Az értekezéshez kapcsolódó szakirodalom kutatás alapján megállapítottam, hogy a zeolitok keverőmalmi őrlése során a mechanikai aktiválás folyamatát még nem vizsgálták szisztematikusan. A zeolitok mechanikai aktiválásával megvalósított tudatos termékminőség szabályozásával a szakirodalom kellő mélységgel nem foglalkozik. A rendelkezésre álló irodalom elsősorban anyagközpontú vizsgálatokról ad számot, kevésbé foglalkozik az előállítási, őrlési körülmények (gépi és üzemi paraméterek) optimalizálásával. Nincs olyan vizsgálati módszer, amely komplex módon alkalmas zeolit nedves közegű keverőmalmi őrlésének értékelésére (termék finomság, ill. anyagszerkezet), amely közben folyamatosan nyomon követi a szuszpenzió folyási viselkedését. A nano-részecskék előállítása nemcsak a szemcse eltörésének képességétől függ, hanem a letört szemcsék aggregálódással szembeni stabilitásától és a szuszpenzió reológiájától is. Az igénybevétel modell azonban a szuszpenzió reológiai sajátosságait figyelmen kívül hagyja. Az őrlés során lejátszódó reológiai változások online nyomon követésére még nem dolgoztak ki megfelelő módszert. Ez pedig rendkívül fontos a malomtervezés szempontjából, ahol többnyire nemnewtoni szuszpenziók őrlése történik. Ugyanis a reológiai viselkedés korlátozhatja az őrlési folyamatot. Ebben a

szemcseméret tartományban a kristályszerkezeti változásokra és az amorfizációra is külön figyelmet kell fordítani.

A mészkő őrlési kísérletek során a $C_m = 20$ és $30\text{m/m}\%$ koncentrációk energetikailag sokkal hatékonyabbak voltak, mint a $C_m = 10\text{m/m}\%$, mivel nagyobb fajlagos felület keletkezett azonos őrlési energia befektetés következtében. Minél nagyobb a szuszpenzió koncentrációja, annál nagyobb a keletkezett fajlagos felület és az őrlés fajlagos energiaigénye közti függvény meredeksége. Az elmélet magyarázata az lehet, hogy minél nagyobb a szilárd anyag koncentráció, annál több részecske helyezkedik el két őrlőtest közti aktív zónában. Ezenkívül a durvább mészkő részecskék igénybevételének hatására, mintegy kvázi autogén őrlés, valamint a nagyobb koncentrációk miatt nagyobb súrlódási erők jöttek létre. Adott őrlési finomság eléréséhez meghatározható a szilárd anyag koncentrációja. A vizsgált koncentrációk esetén a termék medián szemcsemérete többé-kevésbé hasonló mértékben csökkent az igénybevételi szám függvényében. Világosan látható, hogy minél nagyobb a koncentráció, annál kisebb igénybevételi számmal érhető el ugyanaz a finomság. Ugyanakkor a legfinomabb szemcseméret-eloszlás $10\text{ m/m}\%$ esetén érhető el.

A kifejlesztett új cső-reométer alkalmas eszköz őrlés során a szuszpenzió reológiájának online ellenőrzésére gyors és megbízható módon. Mivel egy adott időben két mért nyíró pont áll rendelkezésre, amelyre két paraméteres nem-newtoni reológiai modell illeszthető. Ez a megoldás sokkal előnyösebb, mint egy rotációs reométerrel történő mérés online vagy offline. A vizsgált mészkő-víz szuszpenzió kezdetben newtoniként viselkedett, majd egy bizonyos őrlési idő elteltével a tulajdonságai megváltoztak és Bingham plasztikussá vált. A reológiai tulajdonságok változása többé-kevésbé azonos keletkezett fajlagos felület értékeknél következett be, $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ értéknél. Az alkalmazott Bingham plasztikus közelítést egy offline rotációs reométerrel végzett méréssel igazoltam.

FTIR méréssel kimutatható anyagszerkezeti változás a mészkő őrlése esetén is, amit az 1400 cm^{-1} körüli sáv eltolódásával mutattam ki mindhárom koncentráció esetén.

A zeolit mechanikai aktiválás célja az volt, hogy meghatározzam az optimális őrlési paramétereket, amellyel 500 nm -es medián szemcseméretű szuszpenzió állítható elő. Valamint leírom a természetes zeolit reológiai tulajdonságának változását nagy energiasűrűségű malomban történő nedves közegű őrlés hatására. Az 500 nm -es átlagos szemcseméret eléréséhez az optimális igénybevételi energia kb. $0,0872 \cdot 10^{-3}\text{ J}$. Megfigyeltem, hogy a mechanikai aktiválás előrehaladtával BET módszerrel mért fajlagos felület folyamatosan növekedett, mindeközben a geometriai fajlagos felület stagnált. Az FTIR csúcsetolódások alapján megállapítható, hogy a zeolit minta anyagszerkezete a mechanikai aktiválás hatására olyan mértékben megváltozott, hogy azt FTIR mérésekkel is ki lehet mutatni. Az XRD mérések bizonyították az őrlés hatására bekövetkező kezdeti kristályos fázisok mennyiségének csökkenését és az amorf tartalom növekedését. A klinoptilolit és az amorf tartalom változása a fajlagos őrlési munka függvényében leírható hatványfüggvénnyel. Tehát az amorfizáció mindhárom őrlési (Rittinger, aggregációs és agglomerációs) szakaszban végbement. A reológiai vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a zeolit szuszpenzió folyási viselkedése megváltozott a keverőmalomban történt mechanikai aktiválás hatására. A szuszpenzió időtől függő nem-newtoniként viselkedik. A megfigyelt paraméterek egy összetett reológiai viselkedést jeleznek. További elemzés és

kutatás szükséges a megfigyelt nem-newtoni időfüggő reológiai viselkedés típusának meghatározásához. A TEM felvételek bebizonyították az 50 nm alatti zeolit szemcsék jelenlétét 480 percnyi őrlést követően.

Summary

After studying the literature on the effect of mechanical activation of zeolites, it can be concluded that the process of mechanical activation has not been systematically investigated during stirred media milling. The available literature mainly focuses on material-based investigations, less pay attention to the optimization of production and grinding conditions (machine and operating parameters). Primarily only the grinding time is changed as a variable parameter. There is no analysis method that is complex enough to evaluate zeolite wet stirred media milling (product fineness or material structure) while continuously monitoring the flow behaviour of the slurry. The relationship between grinding energy indicators (specific grinding work, stress intensity) and zeolite dispersion and structural properties has not been revealed yet. This helps to precisely dimension and design the technology. The production of nanoparticles depends not only on the ability of the particle to break but also on the aggregate stability of the crushed particles and the rheology of the slurry. However, the use model ignores the change in the rheological properties of the suspension. An adequate method hasn't been yet developed for online tracking of rheological changes in stirred media milling. This is extremely important for mill design, where grinding of non-Newtonian suspensions is usually done. Rheological behaviour can limit the grinding process. In this particle size range, special attention must be paid to crystal structure changes and amorphization.

Experiments with limestone mainly contributed to the development of the tube rheometer. Thus, the primary purpose of these experiments was to test the operation of the tube rheometer with a relatively homogeneous composite material. Among the grinding parameters, I examined the effect of concentration of suspension. During the experiments, I studied the rheological behaviour of the material online, and I followed the structural changes of the material with FTIR analysis.

In the second stage of my studies, zeolite samples were the primary material for systematic mechanical activation experiments. To optimize the grinding parameters, I studied the effect of concentration and stress energy. Different stress energies were achieved by changing the grinding media size and the rotational speed of the rotor. In case of optimal grinding parameters, I examined the change of the structural properties of the zeolite due to grinding. Changes in the structure of the zeolite were measured by FTIR measurements, mineral composition by XRD measurements, suspension rheology by online tube rheometer and nano-structure by TEM method. Then I established relationships between characteristics of the mill and the material properties of the zeolite.

A measuring and evaluating method were elaborated that is appropriate to evaluate in a complex way the dispersion and structural properties of the ground product of brittle material grinding in a wet stirred media mill, while the flow behaviour of the slurry is also followed. It was proved by experiments that the online tube-rheometer and the method of measurement

are suitable for monitoring the rheological behaviour of Newtonian and non-Newtonian suspensions during stirred media milling. It was found that the limestone suspensions with the original Newtonian rheological behaviour become Bingham plastic caused by high energy density milling in stirred media mill in reaching a certain ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) geometric specific surface area between 10-30m/m% of the concentration. FTIR measurements showed the structural changes in limestone during grinding, which is the shift of the band around 1400 cm^{-1} . It was found that the higher the concentration, the less specific grinding work needed to occur the relative banding intensity change.

Using the measuring and evaluation method described above and using the Kwade stress model, an optimum machine, and operating parameter system can be established in case of a systematic nano grinding examination of zeolite in a stirred media mill. By using a small number of the experiment, a minimum amount of grinding energy can be obtained to determine the optimum suspension concentration and the stress energy, which can be achieved by the size, density and rotor circumferential speed of the grinding media. It has been established that in the case of zeolite grinding, the specific grinding work of the required product fineness has a minimum value as a function of the solids concentration. By measurements, it proved that the viscous resistance of zeolite suspension changes during grinding and with the grinding time progressively the ground zeolite suspension has a time-dependent non-Newtonian rheological property. During the mechanical activation of zeolite, the change of clinoptilolite and amorphous content can be described by the power function of the specific grinding work. Based on these, I showed that amorphization took place in all three grinding (Rittinger, aggregation, and agglomeration) phases. It has been found that during the mechanical activation of zeolites with different compositions, different amorphization takes place under the same milling conditions. In the case of homogeneous, high clinoptilolite containing zeolite (from Rátka and Szeklence), the clinoptilolite content decreases in the amount of amorphization, both changing with power function. While inhomogeneous zeolite (from Mád) is also amorphized with the major crystalline content (clinoptilolite, cristobalite, heulandite, montmorillonite, and smectite) also decreases with a power function.

A kutatási eredmények gyakorlati hasznosítása, a kutatás folytatása

Már ismert, hogy a szuszpenzió reológiája jelentősen befolyásolja az ásványi anyagok őrlhetőségét. Az őrlt részecskéket tartalmazó szuszpenzió reológiai viselkedése jelezheti a szemcsék közti kölcsönhatások vagy aggregáció szintjét, ezért a folyamatvezérlés egyik fontos tényezője. Tehát a nedves őrlés során a szuszpenzió reológiai viselkedésének folyamatos nyomon követése és optimálása növelheti az őrlés teljesítményét, energiahatékonyágát és a termék finomságát.

A doktori disszertációm kutatási célja szisztematikus laboratóriumi kísérletekkel szubmikronos szemcseméretű zeolit termék előállítása nedves közegű keverőmalmi őrléssel és az eljárás gépi paramétereinek optimálása. Továbbá az így kapott legtöbbször nano méretű (<100 nm) szemcsék diszperzitás (szemcseméret eloszlás, fajlagos felület), strukturális (ásványi fázis összetétel, amorfítás, krisztallit méret), kémiai összetétel és egyéb fizikai-

Miskolci Egyetem

kémiai anyagjellemzőnek (reológiai tulajdonságok) tanulmányozása, a szemcsejellemzők és az előállítási körülmények közötti összefüggések feltárása.

A további kutatásaim során céloim aktivált zeolitok alkalmazási lehetőségeiről szóló szakirodalom részletesebb feldolgozása és összegzése. Egyrészt a klinoptilolit mechanokémiai aktiválása cél lehet, ha a zeolitot kötés helyettesítőként kívánják alkalmazni építési keverékekben a puccolános tulajdonságát kihasználva, másrészt a mezőgazdaság területén, ahol a nyomelemek kioldódása az aktív felületen megnövekedhet, harmadrészt a környezetiparban agglomerálva szorbensként alkalmazva.

Ezt követően céloim laboratóriumi kísérletek során feltárni, hogy a zeolit adszorpciós képessége és hidraulikus aktivitása hogyan befolyásolható és szabályozható mechanikai aktiválással (keverőmalmi őrléssel). Az adatok kiértékelését követően céloim egy referált folyóiratban publikálni az eredményeket.

A társadalmi jelentősége ennek a kutatómunkának, hogy a hazai nyersanyagkészleteinkből minél nagyobb hozzáadott értékű termékeket állíthassunk elő a különböző iparágak számára (mezőgazdaság, környezet- és építőipar).

Köszönetnyilvánítás

Munkám végére érve köszönetemet és nagybecsülésemet fejezem ki mindazoknak, akik a dolgozat anyagának kidolgozása során segítségemre voltak.

Köszönetet mondok Dr. Mucsi Gábor témavezetőmnek, hogy lehetőséget biztosított munkám sikeres elvégzéséhez és értekezésem megírásához. Köszönöm segítőkész támogatását és disszertációm alapos és kritikus átnézését.

Sokat jelentett az intézetben dolgozó valamennyi munkatársnak a lelki és szakmai támogatása. Külön köszönet illeti Dr. Fajtli Józsefet, akitől sokat tanulhattam a szuszpenziók reológiájáról; nélkülözhetetlen szakmai tanácsaival alapvetően hozzájárult szakmai fejlődésemhez és sikeres munkámhoz.

Hálás vagyok Dr. Kristály Ferencnek, aki az röntgendiffrakciós felvételek elkészítésével, Dr. Pekker Péternek, aki a Transzmissziós elektronmikroszkópi felvételekkel, Móricz Ferencnek, aki pedig az XRF felvételekkel támogatta munkámat, továbbá Ferenczi Tibornak a BET fajlagos felület mérésekben nyújtott segítségét köszönöm.

Végül, de nem utolsó sorban, köszönetet mondok családomnak szerető támogatásukért. Külön köszönöm férjem, Dr. Rác Ádám szakmai segítségét, a mindennapokban nyújtott támogatását és a munkám ösztönzését.

A tanulmányban ismertetett kutató munka a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 jelű „Kristályos és amorf nanoszerkezetű anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó kiválósági műhely fenntartható működtetése” című projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával valósul meg.

Az értekezés témakörében megjelent publikációk jegyzéke

Nemzetközi folyóiratban megjelent cikkek:

1. Bohács Katalin, Kristály Ferenc, Mucsi Gábor, The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite, *Journal of Materials Science*, (2018) <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2502-2> Springer (IF - 2,993)
2. Bohács Katalin, Faitli József, Bokányi Ljudmilla, Mucsi Gábor: Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill, *ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS* 62:(2B) pp. 1399-1406. (2017) (IF – 0,625)
3. Faitli József, Bohács Katalin, Mucsi Gábor, Online rheological monitoring of stirred media milling, *POWDER TECHNOLOGY* 308: pp. 20-29. (2016) Elsevier (IF – 2,942)
4. Mucsi Gábor, Bohács Katalin, Wet grinding of zeolite in stirred media mill, *IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* 123:(1) Paper 012026. (2016)

Nemzetközi konferencia kiadványokban megjelent publikációk:

1. Katalin Bohács, Ferenc Kristály, Zsolt Dallos, Gábor Mucsi: Mechanical activation of zeolite and its influence on the nanostructure, In: 9 th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying: Abstracts. 213 p. Konferencia helye, ideje: Košice, Szlovákia, 2017.09.03-2017.09.07.p. 71.
2. Katalin Bohács, József Faitli, Viktor Sánta, Gábor Mucsi: Systematic Mechanical Activation of Natural Zeolite in Stirred Media Mill, In: Proceedings of the 15th European Symposium on Comminution and classification. Konferencia helye, ideje: Izmir, Törökország, 2017.09.11-2017.09.14.pp. 1-6.
3. Bohács Katalin, Baráth Máté, Udvardi Norbert: Grindability of zeolite as function of moisture content, In: Kékesi Tamás (szerk.), *MultiScience - XXXI. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference*. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, 2017.04.20-2017.04.21. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2017. pp. 1-8. (ISBN:978-963-358-132-2)
4. Bohács Katalin, Faitli József, Bokányi Ljudmilla, Mucsi Gábor: Control of zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill, In: 14th International

Symposium on Novel and Nano Materials (ISNNM-2016). Konferencia helye, ideje: Budapest, Magyarország, 2016.07.03-2016.07.08.p. 124. 1 p.

5. József Faitli, Katalin Bohács, Gábor Mucsi, ONLINE MONITORING OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STIRRED MEDIA MILLED SUSPENSION BY A TUBE RHEOMETER, In: James Finch Cyril O'Connor Donald Leroux Nathan Stubina George Poling (szerk.), IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings. Konferencia helye, ideje: Quebec, Kanada, 2016.09.11-2016.09.15. Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016. Paper 312. 13 p. (ISBN:978-1-926872-29-2)
6. József Faitli, Katalin Bohács, Gábor Mucsi: Online Rheological Behaviour Testing of Stirred Media Milled Suspensions, In: Magnus Evertsson Erik Hulthén Johannes Quist (szerk.), Proceedings of the 14th European Symposium on Comminution and Classification (ESCC 2015). Konferencia helye, ideje: Göteborg, Svédország, 2015.09.07-2015.09.11. Göteborg: Chalmers University of Technology, 2015. pp. 87-93.(ISBN:978-91-88041-01-2)
7. Gábor Mucsi, Katalin Bohács: SPECIAL APPLICATIONS OF STIRRED MEDIA MILLING, In: Kékesi Tamás (szerk.) 28th microCAD Nemzetközi Multidiszciplináris Tudományos Konferencia = 28th microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, 2014.04.10-2014.04.11. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2014. Paper A10. 9 p. (ISBN:978-963-358-051-6)

Hazai konferencia kiadványokban megjelent publikációk:

1. Bohács Katalin, Szutorcsik Lilla, Mucsi Gábor: Zeolit őrlésének kinetikai vizsgálata keverőmalomban, In: Bodzás Sándor (szerk.), Műszaki tudomány az Észak-Kelet Magyarországi régióban 2016. 799 p. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, 2016.05.25 Debrecen: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, 2016. pp. 744-749. (ISBN:978-963-7064-33-3)
2. Bohács Katalin, Mucsi Gábor: Keverőmalmok fejlődése és alkalmazása, In: Csiszár Imre, Kórmíves Péter Miklós (szerk.), Tavasz Szél 2014 / Spring Wind 2014 V. kötet. Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország Debrecen: Doktoranduszok Országos Szövetsége, 2014. pp. 150-163. (ISBN:978-963-89560-9-5)

Szakirodalmi jegyzék

- Akçay, K. et al., 2004. Wet ball milling of zeolite HY. *Powder Technology*, 142(2–3), pp.121–128.
- Al-Jammal, N., Al-Hamamre, Z. & Alnaief, M., 2016. Manufacturing of zeolite based catalyst from zeolite tuft for biodiesel production from waste sunflower oil. *Renewable Energy*, 93, pp.449–459. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116302026> [Accessed May 1, 2017].
- Albayrak, M. et al., 2007. Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete. *Building and Environment*, 42(9), pp.3161–3165. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132306002186> [Accessed April 4, 2017].
- Aman, S., Tomas, J. & Kalman, H., 2010. Breakage probability of irregularly shaped particles. *Chemical Engineering Science*, 65(5), pp.1503–1512. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909007313> [Accessed November 25, 2017].
- Armstrong, P. et al., 2009. Microstructural evolution during deformation of tin dioxide nanoparticles in a comminution process. *Acta Materialia*, 57(10), pp.3060–3071. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964540900161X> [Accessed April 9, 2017].
- Avvakumov, E.G., Senna, M. & Kosova, N. V, 2001. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*, Springer US. Available at: <https://books.google.hu/books?id=bGik53jhglQC>.
- Bagherzadeh Kh, A., Mirghasemi, A.A. & Mohammadi, S., 2011. Numerical simulation of particle breakage of angular particles using combined DEM and FEM. *Powder Technology*, 205(1–3), pp.15–29. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591010003815> [Accessed November 25, 2017].
- Baláz, P., 2008. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer Berlin Heidelberg. Available at: <https://books.google.hu/books?id=FldqbSffUMgC>.
- Baláz, P. et al., 2013. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society reviews*, 42(18), pp.7571–637. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23558752> [Accessed September 29, 2014].
- Becker, M., Kwade, A. & Schwedes, J., 2001. Stress intensity in stirred media mills and its effect on specific energy requirement. *International Journal of Mineral Processing*, 61(3), pp.189–208. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751600000375> [Accessed January 17, 2018].
- Becker, M. & Schwedes, J., 1999. Comminution of ceramics in stirred media mills and wear of grinding beads. *Powder Technology*, 105, pp.374–381.
- Beke, B., 1974. Anyagok őrlhetősége és az őrlhetőség mérőszáma. *Építőanyag*, XXVI(12).
- Bernhardt, C., Reinsch, E. & Husemann, K., 1999. The influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills. *Powder Technology*, 105(1–3), pp.357–361.
- Beyer, M.K. & Clausen-Schaumann, H., 2005. Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds. *Chemical Reviews*, 105(8), pp.2921–2948. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/cr030697h>.

- Blanco Varela, M.T. et al., 2006. Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits. *Applied Clay Science*, 33(2), pp.149–159.
- Bobok, E., 1987. *Aramlástan bányamérnököknek*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
- Boldyrev, V. V., 2006. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, 75(3), p.177. Available at: <http://stacks.iop.org/0036-021X/75/i=3/a=R01>.
- Breck, D.W., 1973. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, Wiley. Available at: <https://books.google.co.in/books?id=aY0vAQAAIAAJ>.
- Breitung-Faes, S., 2017. Estimation of product relating energy of wet operated stirred media mills in terms of process transfer to other mill geometries and sizes. *Minerals Engineering*, 103–104, pp.33–42. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.008>.
- Breitung-Faes, S. & Kwade, A., 2013. Prediction of energy effective grinding conditions. *Minerals Engineering*, 43–44, pp.36–43. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.015>.
- Breitung-Faes, S. & Kwade, A., 2009. Produktgestaltung bei der Nanozerkleinerung durch Einsatz kleinster Mahlkörper. *Chemie Ingenieur Technik*, 81(6), pp.767–774.
- Burmeister, C.F. & Kwade, A., 2013. Process engineering with planetary ball mills. *Chem. Soc. Rev.*, 42(18), pp.7660–7667. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS35455E>.
- Burris, L.E. & Juenger, M.C.G., 2016. Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 65, pp.163–170. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.09.008>.
- Butyagin, P.Y., 1984. Structural Disorder and Mechanochemical Reactions in Solids. *Russian Chemical Reviews*, 53(11), p.1025. Available at: <http://stacks.iop.org/0036-021X/53/i=11/a=R01>.
- Carretero, M.I. et al., 2014. Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites : A Quantum Mechanical Study. *Applied Clay Science*, 47(12), pp.283–292. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715300922> [Accessed November 25, 2014].
- Çetin, T. et al., 2001. Lower temperatures for the preparation of thinner zeolite A coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(1), pp.1–14.
- Charkhi, A., Kazemian, H. & Kazemeini, M., 2010. Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, 203(2), pp.389–396. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-1195892305&_sort=r&_st=13&view=c&md5=bf262308f256cc3fd0c4cd7f5ea2a7c2&searchtype=a [Accessed May 6, 2017].
- Csizmadia, P. & Hős, C., 2013. Predicting the friction factor in straight pipes in the case of Bingham plastic and the power-law fluids by means of measurements and CFD simulation. *Chemical Engineering*, 2, pp.79–83. Available at: <http://ojs.pp.bme.hu/index.php/ch/article/view/2174>.
- Csóke, B., 2005. Golyósmalmok fő méret- és üzemjellemzőinek meghatározása. *Építőanyag*, 57(1), pp.5–7.
- Dyer, A., 1988. *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Wiley & Sons Australia, Limited. Available at: <https://books.google.hu/books?id=CXAZAQAAIAAJ>.
- Dyer, A. & Keir, D., 1984. Nuclear waste treatments by zeolites. *Zeolites*, 4(7), pp.215–

218.

- Elaiopoulos, K., Perraki, T. & Grigoropoulou, E., 2008. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1–3), pp.441–449.
- Elaiopoulos, K., Perraki, T. & Grigoropoulou, E., 2010. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1–3), pp.29–43. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>.
- Elizalde-González, M.P. et al., 2001. Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46(2), pp.277–286.
- Engels, K., 1965. Die Dispergierverfahren in der Lack- und Farbenindustrie unter besonderer Berücksichtigung der schnellaufenden Rührwerksmühlen. *Farbe und Lack*, 71(5), pp.375–385.
- Eskin, D. et al., 2005. Microhydrodynamics of stirred media milling. *Powder Technology*, 156(2–3), pp.95–102.
- Estellé, P., Lanos, C. & Perrot, A., 2008. Processing the Couette viscometry data using a Bingham approximation in shear rate calculation. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 154(1), pp.31–38.
- Faitli, J., 2012. Szemcsés anyagok - csővezetékben - folyadékárammal való szállításának méretezése.: 2. rész: A nyomásvesztés számítása. *Építőanyag*, 64(1–2), pp.2–7.
- Faitli, J., 2011. Szemcsés anyagok – csővezetékben – folyadékárammal való szállításának méretezése. *Építőanyag*, 63(1–2), pp.10–15. Available at: http://epa.oszk.hu/02200/02231/00025/pdf/EPA02231_Epitoanyag_201101_10-15.pdf.
- Faitli, J., Bohács, K. & Mucsi, G., 2017. Online rheological monitoring of stirred media milling. *Powder Technology*, 308.
- Faitli, J. & Gombkötő, I., 2015. Some technical aspects of the rheological properties of high concentration fine suspensions to avoid environmental disasters. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 23(2), pp.129–137. Available at: <http://dx.doi.org/10.3846/16486897.2015.1021698>.
- Farkas, G. et al., 2015. A pálházi perlit finom frakcióinak jellemzői. *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-BÁNYÁSZAT*, 148(6), pp.22–26.
- Gao, M. & Forssberg, E., 1993. The influence of slurry rheology on ultrafine grinding in a stirred ball mill. In *18th International Mineral Processing Congress*. Sydney, CA, Australian, p. 237– 244.
- Gómez-Hortigüela, L. et al., 2014. Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluoridation ability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, pp.93–102. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114001309> [Accessed April 4, 2017].
- Gontier, S. & Tuel, A., 1996. Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO₂ as silicon source. *Zeolites*, 16(2), pp.184–195.
- Govier, G.W. & Aziz, K., 1972. *The flow of complex mixtures in pipes* R.E. Krieg., Malabar (FL): Van Nostrand Reinhold Co. Available at: <https://books.google.hu/books?id=1-FSAAAAMAAJ>.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G. & Pandi, S., 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), pp.892–899. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1518> [Accessed January 2, 2018].
- Hannus, I., 2012. Zeolitok és zeolitszerű mezopórusos anyagok. *Magyar Tudomány*,

- 173(5), pp.577–589. Available at: <http://www.matud.iif.hu/MT2012-05.pdf>.
- He, M., Wang, Y. & Forssberg, E., 2004. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review. *Powder Technology*, 147(1–3), pp.94–112.
- Hegman, N. et al., 2011. *Nanometrológia* T. Váczi, ed., Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.
- Huang, M., Auroux, A. & Kaliaguine, S., 1995. Crystallinity dependence of acid site distribution in HA, HX and HY zeolites. *Microporous Materials*, 5(1), pp.17–27.
- James, S.L. et al., 2012. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 41(1), pp.413–447. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- Joost, B. & Schwedes, J., 1996a. Comminution of white fused alumina and wear of grinding beads in stirred media mills. Part 1: The effect of the grinding chamber geometry and the hardness of the grinding beads on the grinding result. *CFI, Ceram. Forum Int.CFI; Ceramic Forum International, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 73(6), pp.368–371.
- Joost, B. & Schwedes, J., 1996b. Comminution of white fused alumina and wear of grinding beads in stirred media mills Part 2: The effect of the operational parameters, grinding chamber geometry and hardness of the grinding beads on the wear of grinding beads. *CFI, Ceram. Forum Int.CFI; Ceramic Forum International, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 73(7/8), pp.432–434.
- Juhász, A.Z. & Opoczky, L., 1990. *Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles*, United States: New York, NY (United States); Halsted Press. Available at: https://books.google.hu/books/about/Mechanical_Activation_of_Minerals_by_Gri.html?id=HsJaAAAAYAAJ&redir_esc=y.
- Juhász, Z. & Opoczky, L., 2003. Mechanokémia és agglomeráció. *Építőanyag*, 55(3), pp.2–6.
- Jülide Köroğlu, H. et al., 2002. Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities. *Journal of Crystal Growth*, 241(4), pp.481–488.
- Kasai, E. et al., 1994. Mechano-chemical changes in natural and synthetic zeolites by dry grinding using a planetary ball mill. *Advanced Powder Technology*, 5(2), pp.189–203. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-8831\(08\)60614-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-8831(08)60614-7).
- Kharitonov, A.S. et al., 1995. Mechanism of FeZSM-5 milling and its effect on the catalytic performance in benzene to phenol oxidation. *Zeolites*, 15(3), pp.253–258. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-1179120277&_sort=r&_st=13&view=c&md5=6490fbc6b2cc11ed51168d743279b1cb&searchtype=a [Accessed April 8, 2017].
- Khodakov, G.S., 1963. INFLUENCE OF FINE GRINDING ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLIDS. *Russian Chemical Reviews*, 32(7), p.386. Available at: <http://stacks.iop.org/0036-021X/32/i=7/a=R04>.
- Kim, G.-N., Kim, S.-S. & Choi, J.-W., 2017. Development of an agent suited for adsorbing Cs-137 from ash and soil waste solutions. *Separation and Purification Technology*, 173, pp.193–199.
- Knieke, C. et al., 2010. Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits. *Chemical Engineering and Technology*, 33(9), pp.1401–1411.
- Knieke, C., Sommer, M. & Peukert, W., 2009. Identifying the apparent and true grinding limit. *Powder Technology*, 195(1), pp.25–30.

- Kogel, J.E. et al., 2006. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Available at: <https://books.google.hu/books?id=zNidkuulE4C>.
- Kontoleontos, F. et al., 2013. Dry-grinded ultrafine cements hydration. physicochemical and microstructural characterization. *Materials Research*, 16(2), pp.404–416. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000200017&lng=en&tlng=en.
- Kosanovi?, C. et al., 1995. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. *Zeolites*, 15(1), pp.51–57.
- Kosanović, C. et al., 1993. Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling. *Zeolites*, 13(4), pp.261–268.
- Kosanović, C., Bronić, J., et al., 1995. Mechanochemistry of zeolites: Part 2. Change in particulate properties of zeolites during ball milling. *Zeolites*, 15(3), pp.247–252.
- Kosanović, C., Čizmek, A., et al., 1995. Mechanochemistry of zeolites. Part 4: Influence of cations on the rate of amorphization of zeolite A by ball milling. *Zeolites*, 15(7), pp.632–636.
- Kosanović, C., Subotić, B. & Čizmek, A., 1996. Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphization by ball milling. *Thermochimica Acta*, 276, pp.91–103.
- Kosanović, C., Subotić, B. & Ristić, A., 2004. Kinetic analysis of temperature-induced transformation of zeolite 4A to low-carnegieite. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2), pp.390–398.
- Kumar, R. et al., 2005. Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(6), pp.873–883. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11663-005-0089-x>.
- Kusuma, R.I. et al., 2013. Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Applied Clay Science*, 74, pp.121–126. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712001275> [Accessed April 4, 2017].
- Kwade, A., 1996. *Dissertation*. TU Braunschweig.
- Kwade, A., 2004. Mill selection and process optimization using a physical grinding model. *International Journal of Mineral Processing*, 74(SUPPL.), pp.93–101.
- Kwade, A., 1999. Wet comminution in stirred media mills — research and its practical application. *Powder Technology*, 105(1), pp.14–20.
- Kwade, A. & Schwedes, J., 2007. Wet Grinding in Stirred Media Mills. In A. Salman, M. Ghadiri, & M. Hounslow, eds. *Handbook of Powder Technology*. Handbook of Powder Technology. Elsevier Science, pp. 251–382. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167378507120091> [Accessed June 26, 2015].
- Lechert, H. & Kacirek, H., 1993. The kinetics of nucleation of X zeolites. *Zeolites*, 13(3), pp.192–200.
- Levenets, V.V. et al., 2016. Comparison the sorption properties of clinoptilolite and synthetic zeolite during sorption strontium from the water solutions in static conditions: Sorption and quantitative determination of strontium by the method PIXE. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), pp.3961–3966.
- Logos, C. & Nguyen, Q.D., 1996. Effect of particle size on the flow properties of a South Australian coal-water slurry.pdf. *Powder Technology*, 88, pp.55–58.
- Mádai, F., Kristály, F. & Mucsi, G., 2015. Microstructure, mineralogy and physical properties of ground fly ash based geopolymers. *Ceramics - Silikaty*, 59(1), pp.70–79.

- Meier, M. et al., 2009. Influence of mechanical properties on impact fracture: Prediction of the milling behaviour of pharmaceutical powders by nanoindentation. *Powder Technology*, 188(3), pp.301–313. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591008003343> [Accessed November 25, 2017].
- Mende, S. et al., 2003a. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. *Powder Technology*, 132(1), pp.64–73.
- Mende, S. et al., 2003b. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. *Powder Technology*, 132(1), pp.64–73.
- Molchanov, V. V & Buyanov, R.A., 2000. Mechanochemistry of catalysts. *Russian Chemical Reviews*, 69(5), p.435. Available at: <http://stacks.iop.org/0036-021X/69/i=5/a=R03>.
- Möller, H.-H. & Hörnle, R., 1972. No Title. In *DECHEMA Monographie 69*.
- Molnár, Z., 2011. *Keverőmalom őrlés optimalizálása*. University of Miskolc.
- Montalvo, S. et al., 2012. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Applied Clay Science*, 58, pp.125–133. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171200035X> [Accessed April 4, 2017].
- Mozgawa, W., Król, M. & Barczyk, K., 2011. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik*, 65(7), pp.671–674.
- Mucsi, G., Rácz, Á. & Márai, V., 2013. Mechanical activation of cement in stirred media mill. *Powder Technology*, 235, pp.163–172. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591012006705> [Accessed September 28, 2014].
- Muster, T.H. & Prestidge, C.A., 1995. Rheological investigations of sulphide mineral slurries. *Minerals Engineering*, 8(12), pp.1541–1555.
- Musyoka, N.M. et al., 2014. Conversion of South African clays into high quality zeolites. *Applied Clay Science*, 97, pp.182–186. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714001811> [Accessed April 4, 2017].
- Najimi, M. et al., 2012. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, 35, pp.1023–1033. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812002401> [Accessed April 4, 2017].
- Nic, M., Jirat, J. & Kosata, B., 1997. *IUPAC Compendium of Chemical Technology, (the “Gold Book”)* 2nd ed. A. D. McNaught & A. Wilkinson, eds., Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- Opoczky, L., 1977. Fine grinding and agglomeration of silicates. *Powder Technology*, 17(1), pp.1–7.
- Ozkan, A., Yekeler, M. & Calkaya, M., 2009. Kinetics of fine wet grinding of zeolite in a steel ball mill in comparison to dry grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 90(1–4), pp.67–73.
- Pavelić, K. et al., 2000. Natural zeolite clinoptilolite: New adjuvant in anticancer therapy. *Journal of Molecular Medicine*, 78(12), pp.708–720.
- Péra, J., Husson, S. & Guilhot, B., 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, 21(2), pp.99–105.
- Perraki, T. & Orfanoudaki, A., 2004. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25(1–2), pp.9–16.

- Pethő, S., 1986. *Aprítás és osztályozás II.*, Budapest: Tankönyvkiadó.
- Peukert, W., 2004. Material properties in fine grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 74, pp.S3–S17.
- Prestidge, C.A., 1997. Rheological investigations of ultrafine galena particle slurries under flotation-related conditions. *International Journal of Mineral Processing*, 51(1–4), pp.241–254.
- Rácz, Á., 2012a. Nedves keverőmalmi őrlés modellezésének alapjai. *Magyar Kémikusok Lapja*, LXVII.(10.), pp.290–294.
- Rácz, Á., 2014. Reduction of surface roughness and rounding of limestone particles in a stirred media mill. *Chemical Engineering and Technology*, 37(5), pp.865–872.
- Rácz, Á., 2012b. Theoretical basis of modeling wet grinding in stirred media mills. *Magyar Kémikusok Lapja*, LXVII(10), pp.290–294.
- Rácz, Á. & Csöke, B., 2016. Application of the product related stress model for product dispersity control in dry stirred media milling. *International Journal of Mineral Processing*, 157, pp.28–35.
- Refahi, A., Aghazadeh Mohandesi, J. & Rezai, B., 2010. Discrete element modeling for predicting breakage behavior and fracture energy of a single particle in a jaw crusher. *International Journal of Mineral Processing*, 94(1–2), pp.83–91. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609002415> [Accessed November 25, 2017].
- Reháková, M. et al., 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6), pp.397–404.
- Rida, K., Bouraoui, S. & Hadnine, S., 2013. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83, pp.99–105. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713002421> [Accessed April 4, 2017].
- Rimaszéki, K., 2014. *Őrlést segítő anyagok hatása a mészke nedves őrlésére keverőmalomban*. University of Miskolc.
- Romeis, S., Schmidt, J. & Peukert, W., 2016. Mechanochemical aspects in wet stirred media milling. *International Journal of Mineral Processing*, 156, pp.24–31. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.018>.
- Sasai, R. et al., 2008. Development of an Eco-Friendly Material Recycling Process for Spent Lead Glass Using a Mechanochemical Process and Na₂EDTA Reagent. *Environmental Science & Technology*, 42(11), pp.4159–4164. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/es0719576>.
- Sepelak, V. et al., 2013. Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. *Chem. Soc. Rev.*, 42(18), pp.7507–7520. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35462D>.
- Shi, F. & Napier-Munn, T., 2002. Effects of slurry rheology on industrial grinding performance. *International Journal of Mineral Processing*, 65(3–4), pp.125–140. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751601000606> [Accessed June 26, 2015].
- Shi, F.N. & Napier-Munn, T.J., 1996. A model for slurry rheology. *International Journal of Mineral Processing*, 47(1–2), pp.103–123.
- Steinborn, C., Breitung-Faes, S. & Kwade, A., 2009. Nanogrinding of suspensions with high solid concentrations. *12th European Symposium on Comminution and Classification. Finland*, pp.1–15.
- Steinike, U. & Hennig, H.-P., 1992. Mechanically Induced Reactivity of Solids. *KONA Powder and Particle Journal*, 10, pp.15–24.

- Stender, H.-H., Kwade, A. & Schwedes, J., 2004. Stress energy distribution in different stirred media mill geometries. *International Journal of Mineral Processing*, 74, pp.S103–S117. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751604000304> [Accessed November 25, 2017].
- Stenger, F. et al., 2005. The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills. *Powder Technology*, 156(2–3), pp.103–110. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591005001282> [Accessed November 29, 2017].
- Suryanarayana, C., 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1), pp.1–184. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109> [Accessed April 9, 2017].
- Takacs, L., 2013. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 42(18), pp.7649–7659. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35442J>.
- Tangsathitkulchai, C. & Austin, L.G., 2002. Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling. *Powder Technology*, 124(4), pp.293–299.
- Tangsathitkulchai, C. & Austin, L.G., 1988. Rheology of concentrated slurries of particles of natural size distribution produced by grinding. *Powder Technology*, 56(4), pp.293–299.
- Tarján, G., 1974. *Ásványelőkészítés I-II.*, Tankönyvkiadó.
- Tarján, I., 1997. *A mechanikai eljárás technika alapjai*, Miskolci Egyetemi Kiadó.
- Terzić, A. et al., 2015. Analytical modeling of activation procedure applied in α -alumina thermo-mechanical synthesis. *Ceramics International*, 41(9), pp.11908–11917. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215011074> [Accessed April 4, 2017].
- Terzić, A., Pezo, L. & Andrić, L., 2017. Chemometric assessment of mechano-chemically activated zeolites for application in the construction composites. *Composites Part B: Engineering*, 109, pp.30–44.
- Thomas, D.G., 1965. Transport Characteristics of Suspensions. *Journal of Colloid Science*, 20(267).
- Transform, F. & Spectrometer, I., 2004. Fourier Transform Infrared Spectrometer. , (February), p.641046.
- Uddin, M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, pp.438–462.
- Uzunova, E.L., Mikosch, H. & Hafner, J., 2009. Theoretical study of transition metal cation exchanged zeolites: Interaction with NO. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 912(1), pp.88–94. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128009000694> [Accessed April 4, 2017].
- Valtchev, V. et al., 1995. Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. *Zeolites*, 15(3), pp.193–197. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-1179114930&_sort=r&_st=13&view=c&md5=5d865bd62b95f543766a9118465d6180&searchtype=a [Accessed April 8, 2017].
- Vatankhah, A.R., 2011. Analytical solutions for Bingham plastic fluids in laminar regime. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(3–4), pp.596–600. Available at:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511002014>.
- Vejmelková, E. et al., 2015. Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance. *Cement and Concrete Composites*, 55, pp.259–267. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514001759> [Accessed April 4, 2017].
- Verdes, S., 2012. *Anyagmozgatás és gépei*, Available at: http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012_anyagmozgato_gepek/adatok.html.
- Verwey, E.J.L. & Overbeek, T.G., 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Publishing Company.
- Vogel, L. & Peukert, W., 2003. Breakage behaviour of different materials—construction of a mastercurve for the breakage probability. *Powder Technology*, 129(1–3), pp.101–110. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591002002176> [Accessed November 25, 2017].
- Wang, Y. & Forssberg, E., 1995. Dispersants in Stirred Ball Mill Grinding. *KONA Powder and Particle Journal*, 13(13), pp.67–77. Available at: <http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/kona/1995011?lang=en&from=CrossRef&type=abstract>.
- Warzywoda, J., Baç, N. & Sacco, A., 1999. Synthesis of large zeolite X crystals. *Journal of Crystal Growth*, 204(4), pp.539–541. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024899002353> [Accessed April 8, 2017].
- Whorlow, R.W. & Fung, Y.C., 1992. Rheological Techniques. *Journal of Biomechanical Engineering*, 104(1), p.73.
- Xie, J. & Kaliaguine, S., 1997. Zeolite ball milling as a means of enhancing the selectivity for base catalyzed reactions. *Applied Catalysis A: General*, 148(2), pp.415–423.
- Yang, H.-G. et al., 2001. Rheological Behavior of Titanium Dioxide Suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 236(1), pp.96–103. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11254333>.
- Yuan, W. et al., 2012. Innovated Application of Mechanical Activation To Separate Lead from Scrap Cathode Ray Tube Funnel Glass. *Environmental Science & Technology*, 46(7), pp.4109–4114. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/es204387a>.
- Zanin, E. et al., 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, pp.194–200.
- Zhao, D. et al., 1998. Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(4), pp.371–379.
- Zhao, Q. et al., 2016. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Applied Clay Science*.
- Zheng, J., Harris, C.C. & Somasundaran, P., 1997. The effect of additives on stirred media milling of limestone. *Powder Technology*, 91(3), pp.173–179.
- Zielinski, P.A. et al., 1995. Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites. *Microporous Materials*, 5(3), pp.123–133.
- Zolzaya, T. et al., 2011. The mechanochemical activation study of Tsagaan-tsav zeolite. *Mongolian Journal of Chemistry*, 12(38), pp.98–101. Available at: <http://www.mongoliajol.info/index.php/MJC/article/view/181>.