



MISKOLCI EGYETEM  
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR  
MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA



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

**Doktori (PhD) értekezés tézisei**

**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*

2018. Miskolc

## 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  $\mu\text{m}$ ), 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 diszperzitásbeli tulajdonságok változtathatók, hanem az anyag strukturális sajátosságai is (Rácz & Csőke 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 (Hannus 2012). 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 zeolítból, 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 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 modellt hozzak létre, amely komplex módon alkalmas a zeolit őrlésének üzemi és gépi körülményeinek optimalizálására oly módon, hogy képesek legyünk a termék finomságát, ill. anyagszerkezetét tudatosan szabályozni úgy, hogy közben folyamatosan nyomon követjük a szuszpenzió folyási viselkedését.

## 2. Az értekezés tudományos előzményei

A szakirodalom és a tudományos előzmények alapján megállapítható:

- A keverőmalmokban zajló folyamatok leírásakor hamar egyértelművé vált, hogy nagyon sok befolyásoló tényező létezik, amelyek az őrlési és diszpergáló hatást befolyásolják (Möller & Hörnle 1972).
- 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.
- 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 rideg anyagok őrlésekor keverőmalomban: minden egyes igénybevételi energiára meghatározott kapcsolat áll fenn a termék finomsága és a fajlagos őrlési munka között (Kwade & Schwedes 2007).
- 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 (Faes & Kwade n.d.).

- A zeolitok anyagtulajdonságai (ioncserélő képesség, reaktivitás stb.) mechanikai aktiválással javíthatók (Kosanović et al. 2004; Xie & Kaliaguine 1997; Huang et al. 1995).

Fent bemutatott eredmények alapján az alábbi hiányterületeket tártam fel:

- A zeolitok mechanikai aktiválásának hatásáról szóló szakirodalmak tanulmányozását követően megállapítható, hogy keverőmalmi 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 modell, amely komplex módon alkalmas zeolit nedves közegű keverőmalmi 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 diszperzításheli 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. Tudományos munkám célkitűzése

A fentiekben bemutatott eredmények alapján az általam végzett vizsgálatok, kutatások fő célkitűzései a következők. Egyrészt szisztematikus laboratóriumi kísérletekkel szubmikronos szemcseméretű zeolit termék előállítása a célom 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, amorfítás, 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.

#### **4. Modellanyagok ismertetése, az elvégzett vizsgálatok leírása, kísérleti berendezések, vizsgálati terv**

##### **Modellanyagok, vizsgálatok, kísérleti berendezések**

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

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

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 Netzsch MiniCer malomhoz tartozó perisztaltikus szivattyút alkalmaztuk a fő szállítóeszközként a szuszpenzió szállítására a mérő csőszakaszokon keresztül. Két sorosan kapcsolt rozsdamentes acél csőszakasz ( $D_1 = 10 \text{ mm}$ ,  $L_1 = 1,6 \text{ m}$ ,  $D_2 = 9 \text{ mm}$ ,  $L_2 = 1,6 \text{ m}$ ) 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 közvetetten határoztuk meg. Az alkalmazott perisztaltikus szivattyú kiszorításos szivattyú. Ezért az áramlási sebességet egy adott fordulatszámra állandónak tekintettük.

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) röntgenszó, 50 kV feszültségű és 4.0 mA áramerősségű gerjesztéssel.

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 méréseket a Jasco FT-IR 4200 berendezéssel hajtottam végre reflexiós módban gyémánt ATR használatával.

A kiindulási és a mechanikailag aktivált minták összetételének meghatározása röntgen-pordiffrakciós ásványtani vizsgálattal történt, a berendezés főbb paraméterei a következők: XRD, Bruker D8 Advance készülék, Cu-K $\alpha$  sugárzás, 40kV és 40mA generátor-üzem,

párhuzamos nyaláb geometria Göbel tükörrel, Vantee-1 helyzetértékelő detektor 1° ablaknyílással, 0,007°(2 $\Theta$ )/24 másodpercnél megfelelő mérési idővel.

A kiindulási rátkai zeolitról és néhány kiválasztott szub-mikrométerre örölt mechanikailag aktivált mintákról készült transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek egy FEI Technai típusú, 200 kV-os transzmissziós elektronmikroszkóppal készültek.

### 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 optimalizálása 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 sajátosságainak 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.

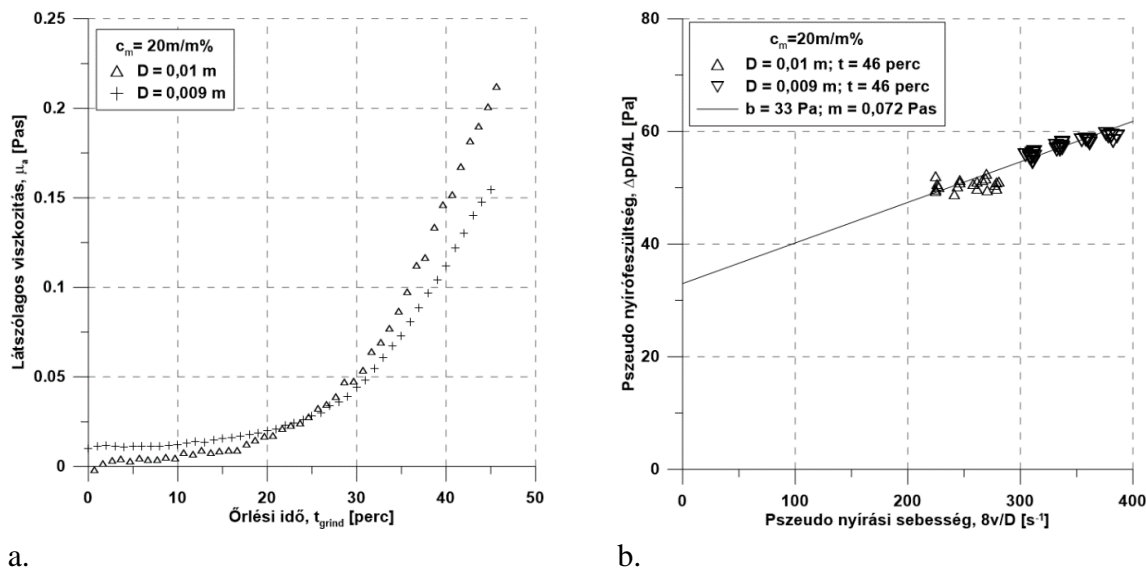
## 5. Tudományos eredmények, tézisek

1. Kidolgoztam egy olyan vizsgálati és értékelési módszert, amely komplex módon alkalmas rideg anyagok nedves közegű keverőmalmi nanoőrlése során az őrlemény diszperzitás és strukturális tulajdonságainak értékelésére, miközben az őrlemény szuszpenzió folyási viselkedését is nyomon követi.



1. ábra Komplexitás vizsgálati módszer

2. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy az online cső-reométer és az alkalmazott mérési módszer alkalmas a keverőmalmi őrlés során a newtoni és a nem-newtoni szuszpenziók reológiai viselkedésének nyomon követésére.



2. ábra Reológiai adatok 20 m/m% szuszpenziónál. a - Látzólagos viszkozitás az őrlési idő függvényében, b – Pszeudo nyíró görbék

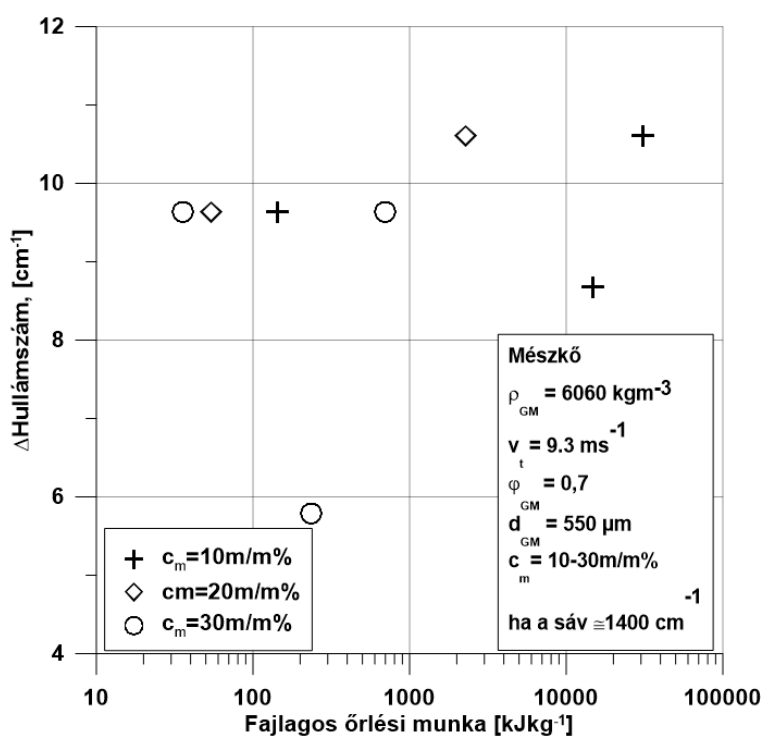
3. Megállapítottam, hogy az eredeti newtoni reológiai viselkedésű mészkő szuszpenzió nagy energiasűrűségű keverőmalmi őrlés hatására Bingham plasztikussá válik egybizonyos (10 m<sup>2</sup>/g) keletkezett geometriai fajlagos felület értéket elérve a koncentráció 10-30m/m%-os tartományában.

1. táblázat Mért reológiai és őrlési paraméterek

| Őrlési idő<br>[perc]                  | b<br>[Pa] | $\tau_0$<br>[Pa] | $\mu$<br>[mPas] | $\eta$<br>[mPas] | x <sub>50</sub><br>[mm] | SN<br>[·10 <sup>10</sup> ] | SSA<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | W <sub>f</sub><br>[kJkg <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------------------|-----------|------------------|-----------------|------------------|-------------------------|----------------------------|--|---|
| <b>C<sub>m</sub> = 10m/m%</b>         |           |                  |                 |                  |                         |                            |  |   |
| <b>59 (Newtoni – Bingham átmenet)</b> | <b>0</b>  | <b>0</b>         | <b>0,028</b>    | <b>28 (μ)</b>    | <b>0,22</b>             | <b>646</b>                 | <b>11,08</b>                             | <b>10100</b>                            |
| 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                                   |
| <b>C<sub>m</sub> = 20m/m%</b>         |           |                  |                 |                  |                         |                            |  |   |
| <b>24 (Newtoni – Bingham átmenet)</b> | <b>0</b>  | <b>0</b>         | <b>0,024</b>    | <b>24 (μ)</b>    | <b>0,36</b>             | <b>98</b>                  | <b>11,05</b>                             | <b>2300</b>                             |
| 46                                    | 33        | 24,75            | 0,072           | 72               | 0,20                    | 216                        | 12,71                                    | 4300                                    |

| $C_m = 30\text{m/m}\%$                |          |          |              |                              |             |           |             |            |
|---------------------------------------|----------|----------|--------------|------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|
| <b>12 (Newtoni – Bingham átmenet)</b> | <b>0</b> | <b>0</b> | <b>0,017</b> | <b>17 (<math>\mu</math>)</b> | <b>0,42</b> | <b>36</b> | <b>8,54</b> | <b>730</b> |
| 28                                    | 30       | 22,5     | 0,073        | 73                           | 0,22        | 78        | 12,33       | 1830       |

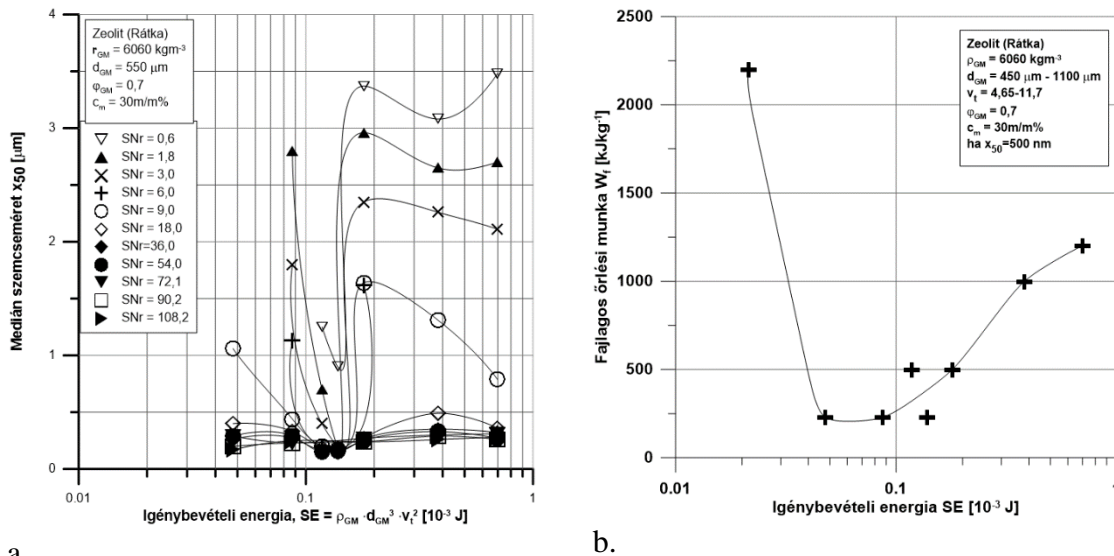
4. FTIR mérésekkel kimutattam a mészkő őrlése során bekövetkező anyagszerkezeti változásokat, amit az  $1400\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv eltolódása mutat. Megállapítottam, hogy a koncentráció növekedésével a relatív sávintenzitás-változás egyre kevesebb fajlagos őrlési munka befektetésével következett be.



3. ábra Mészkő őrlése során az  $1400\text{ cm}^{-1}$  körüli abszorpciós sáv hullámszám változása a fajlagos őrlési munka függvényében

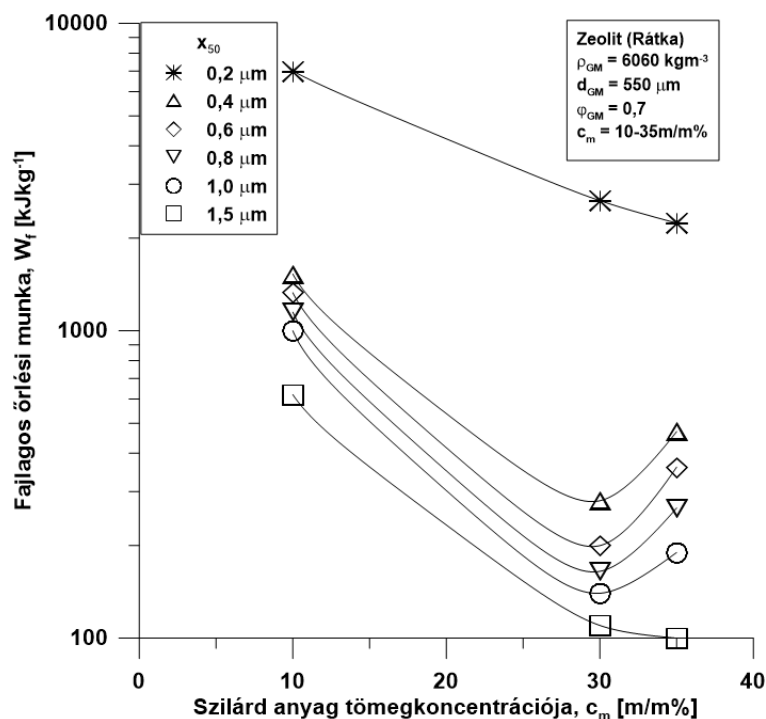
5. Az első tézisben leírt vizsgálati és értékelési módszert és a Kwade-féle igénybevételi modellt felhasználva, megállapítható egy optimális gépi és üzemi paraméter rendszer zeolit szisztematikus nedves közegű keverőmalmi nanoőrlési vizsgálata esetén. Kis számú kísérlet végrehajtásával adott szemcseméretű szuszpenzió előállításához minimális őrlési energia felhasználásával megállapítható az optimális szuszpenzió koncentráció és az igénybevételi energia, amit az őrlőtestek méretével, sűrűségével és a rotor kerületi sebesség változtatásával lehet elérni.





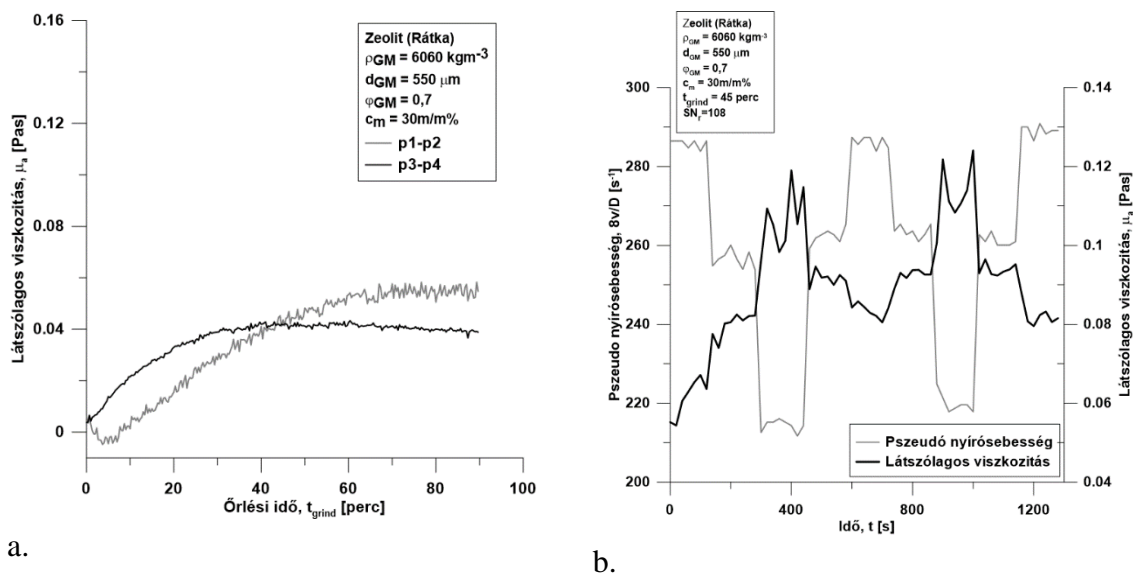
a. **4. ábra a.** Medián szemcseméret az igénybevételi energia függvényében adott igénybevételi számok esetén; b. **Fajlagos** őrlési munka az igénybevételi energia függvényében, ha a kívánt medián szemcseméret 500 nm

6. Megállapítottam, hogy a zeolit keverőmalmi őrlése esetén a kívánt termék finomsághoz tartozó fajlagos őrlési munka minimum értékkel rendelkezik a szilárd anyag koncentráció függvényében.



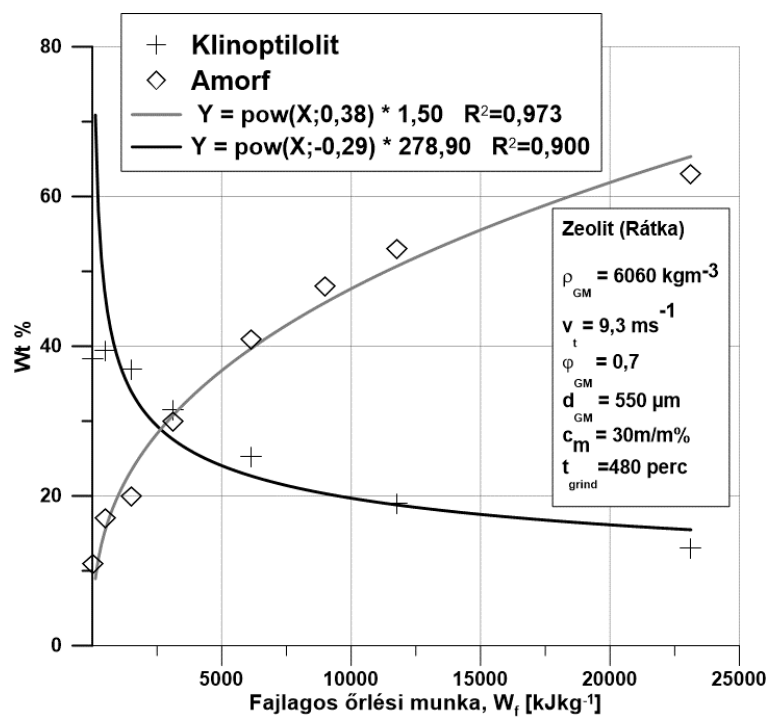
5. ábra Különböző medián szemcseméretű termék előállításához szükséges fajlagos őrlési munka a szilárd anyag koncentrációjának függvényében

7. Mérésekkel bizonyítottam, hogy a zeolit keverőmalmi őrlése során a szuszpenzió viszkózus ellenállása változik az őrlési idővel, és az őrlés előrehaladtával az őrlött szuszpenzió időtől függő nem-newtoni reológiai tulajdonságú.



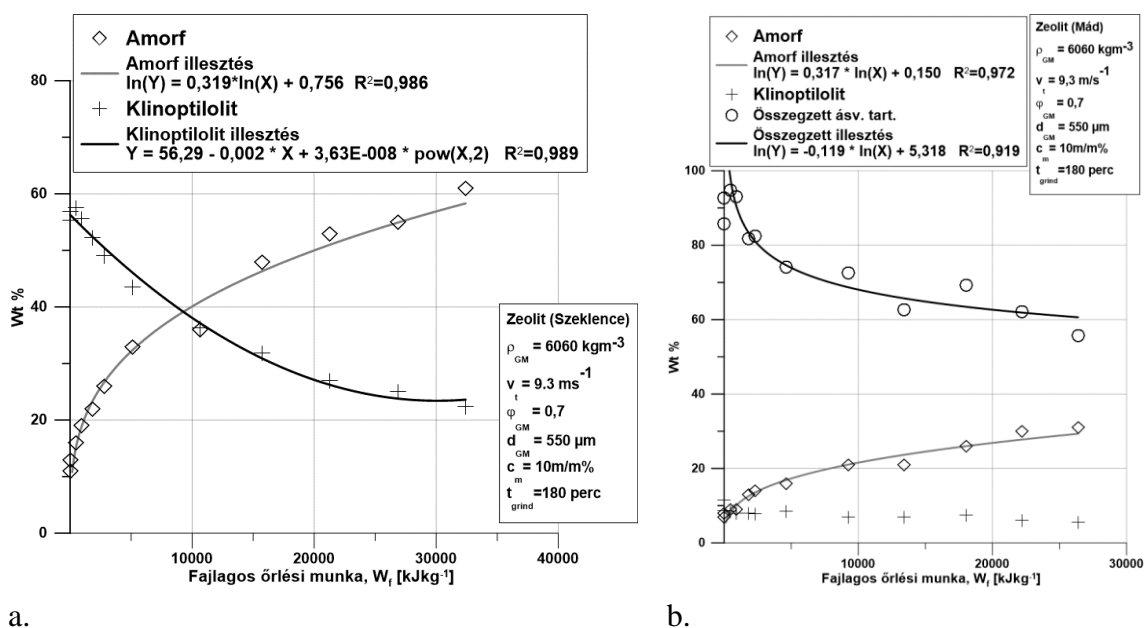
6. ábra a. Látszólagos viszkozitás folyamatos őrlés során ( $SE=0,0872 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ ); b. Pszeudo nyírósebesség és látszólagos viszkozitás a cső-reométer vizsgálathoz szükséges idő függvényében ( $SE=0,0872 \cdot 10^{-3} \text{ J}$  és  $SNr=108$ )

8. A zeolit mechanikai aktiválása során a klinoptilolit és az amorf tartalom változása a fajlagos őrlési munka függvényében hatványfüggvénnyel írható le. Ezek alapján kimutattam, hogy az amorfizáció mindhárom őrlési (Rittinger, aggregációs és agglomerációs) szakaszban végbement.



7. ábra Rátkai zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során

9. Megállapítottam, hogy az eltérő összetételű zeolitok mechanikai aktiválása során különböző mértékű amorfizáció megy végbe azonos őrlési körülmények mellett. A homogén, nagy klinoptilolit tartalmú zeolit (Rátkai és szeklencei) esetében az amorfizáció mértékében csökken a klinoptilolit tartalom hatvány függvény szerint. Az inhomogén zeolit (mádi) esetében viszont az összegzett ásványi anyag tartalom (klinoptilolit, cristobalite, heulandit, montmorillonit és szmektit) is amorfizálódik, és ezek mennyisége szintén hatványfüggvénnyel jellemezhető mértékben csökken.



8. ábra a. Szeklencei (homogén) zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során; b. Mádi (heterogén) zeolit fő fázisösszetételének változása az őrlés során

## 6. Szakirodalmi jegyzék

- Baláz, P., 2008. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer Berlin Heidelberg. Available at: <https://books.google.hu/books?id=FldqbSffUMgC>.
- Beke, B., 1974. Anyagok őrlhetősége és az őrlhetőség mérőszáma. *Építőanyag*, XXVI(12).
- Csőke, B., 2005. Golyósmalmok fő méret- és üzemjellemzőinek meghatározása. *Építőanyag*, 57(1), pp.5–7.
- Faes, S.B.- & Kwade, A., Reduction of energy input and grinding media wear in wet stirred media milling by using an enhanced stress model.
- 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>.
- 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.
- 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?i](https://books.google.hu/books/about/Mechanical_Activation_of_Minerals_by_Gri.html?i)

- d=HsJaAAAAAYAAJ&redir\_esc=y.
- 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.
- 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. & 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].
- Möller, H.-H. & Hörnle, R., 1972. No Title. In *DECHEMA Monographie 69*.
- Mucsi, G., Rácz, Á. & Máday, 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].
- Opoczky, L., 1977. Fine grinding and agglomeration of silicates. *Powder Technology*, 17(1), pp.1–7.
- Pethő, S., 1986. *Aprítás és osztályozás II.*, Budapest: Tankönyvkiadó.
- 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. & Csőke, 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.
- Tarján, G., 1974. *Ásványelőkészítés I-II.*, Tankönyvkiadó.
- Verdes, S., 2012. *Anyagmozgatás és gépei*, Available at: [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012\\_anyagmozgato\\_gepek/adatok.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012_anyagmozgato_gepek/adatok.html).
- 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.

## 7. Az értekezés témakörében készült 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*, 53(19) pp.13779-13789. (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, Kőmíves 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)

### **Köszönetnyilvánítás**

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.