

SZILIKÁTTUDOMÁNY

Mechanokémia és agglomeráció*

Juhász A. Zoltán Veszprémi Egyetem
Opoczky Ludmilla, CEMKUT Kft.

Bevezetés

A mechanikai aprítási folyamat célja a technológiai rendeltetésnek megfelelő – általában nagy finomságú – őrlmények előállítása. Az őrlés közvetlenül érzékelhető eredménye a részecskeméret csökkenése, de a finomőrlésnél az őrleményben ennél mélyrehatóbb *anyag*i változások, ill. jelenségek is végbemennek. E jelenségek egyik része az őrlemény aktivitásának, reakcióképességének növekedését, másik része viszont azok csökkenését idézheti elő. Ez utóbbinak klasszikus példája az őrlemény részecskéinek kölcsönhatása – az *agglomeráció* –, amely egyben a finomőrlés nagy energiafogyasztásának egyik fő okozója is.

E dolgozatban az *agglomeráció*-jelenségnek *mechanokémiai* vonatkozásait kívánjuk bemutatni, mely alapelveit monográfiában foglaltuk össze [1-3].

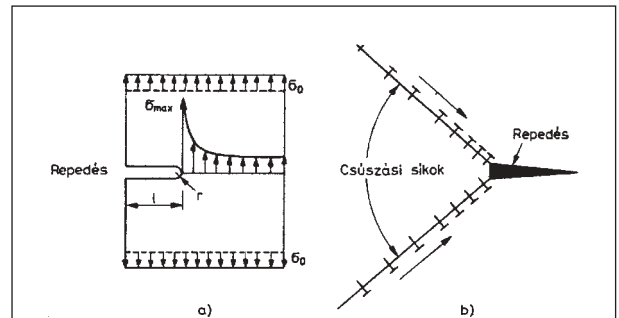
1. A törés folyamata

Ma már tudományosan bizonyított, hogy a törés, ill. őrlés a részecskeméret csökkenése mellett a szilárd anyagban szerkezeti változásokat is előidéz.

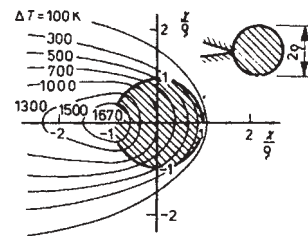
Az anyagszerkezeti változásokat az őrlésnél tulajdonképpen három jelenség váltja ki: a szilárd test *széttörése*, illetve a *kémiai kötések felszakadása*, a törés okozta *plasztikus deformáció* és *felmelegedés*, valamint a *mechanikai és hőhatások* következtében a *kristályrácsban* bekövetkező *deformáció* (1. ábra).

Amikor egy szilárd testet mechanikai hatás ér, a test méretváltozást (alakváltozást) szenved, majd ha az erőhatás következtében fellépő feszültségek a törőfeszültséget elérik, akkor eltörnek.

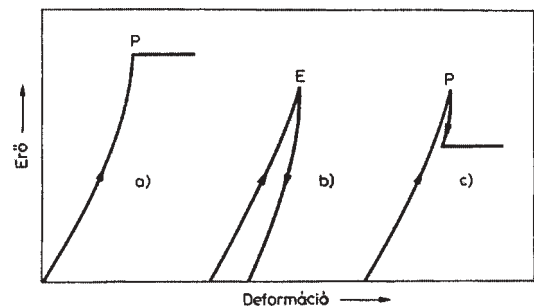
Elméleti megfontolások alapján a rideg anyagok esetében a törés akkor következik be, ha a testben legalább egy helyen a külső terhelés okozta feszültségek elérik a molekuláris szakítószilárdságot (1/1. ábra).



1/1. ábra. Repedés kialakulása a csúszási síkok metszésénél (a) és a repedés terjedése (b)



1/2. ábra. A törésnél a repedés-csúcsnál fellépő hőmérsékletek



1/3. ábra. Erő-deformáció összefüggése egyedi részecske törésénél

1. ábra. A törés folyamata

* A Magyar Tudományos Akadémián 2003. április 16-án elhangzott előadás alapján

A molekuláris (elméleti) szakítószilárdság (σ_{mol}) a rugalmassági modulus alapján durva megközelítéssel becsülhető:

$$\sigma_{\text{mol}} \sim (0,1 - 0,2) E,$$

ahol E a Young-féle modulus.

A számított elméleti szakítószilárdság a rideg anyag valódi szilárdságát azonban két-három nagyságrenddel is meghaladja. A magyarázatot a „hibahelyelmélet” adja, mely szerint a szilárd testek elméletinél kisebb szilárdságát az anyag szerkezetében „eleve benne lévő” mikrorepedések (hibahe-lyek) okozzák.

A törés energetikai probléma. A létrejött kezdeti repedés továbbterjedéséhez a rugalmas deformáció energiája a rendszer határfelületi energiájával legalább egyenlő kell hogy legyen. A törési energia valójában sokkal nagyobb, mint a felületi szabadenergia. A törési energiátöbblet részint a plasztikus deformáció energiáját fedezi, részint pedig hővé alakul át, aminek következtében a törési zónában a törés pillanatában magas hőmérsékletek lépnek fel (1/2. ábra).

A méret csökkenésével nő a részecske töréssel szembeni ellenállása, illetve törési szilárdsága. Bizonyos kis méret alatt a részecske gyakorlatilag hibahelymentessé válik. A külső mechanikai igénybevétel hatására az ilyen méretű részecske már nem törik szét, hanem plasztikus (mikroplasztikus) deformációt szenved. A finomörlés során végbemenő anyag-szerkezeti változások és mechanokémiai reakciók szempontjából a plasztikus deformáció, ill. a mikroplasztikus állapot létrejötte igen fontos szerepet játszik.

A makroszkopikus tartományban egyébként rideg anyagok, mint például a kalcit, a kvarc, a cementklinker, töréskor plasztikus deformációt szenvednek. Ez a jelenség az 1/3. ábrával illusztrálható. Az első esetben (a) a nyomás növelése a részecske deformációjához vezetett, egészen a P pontig, ahol bekövetkezett a törés. A második esetben (b) egy terhelési és egy tehermentesítő görbe látható. Itt még a törés előtt, az E pontban, a részecskét tehermentesítették. Ez az az eset, amelynél a makroszkopikus tartományban egyébként rideg anyagok, mint például a kvarc, plasztikus deformációt szenvednek. Végül a harmadik eset (c) olyan terhelési görbét mutat, amely hasonlít az előző görbéhez, azzal a különbséggel, hogy itt a P pontban ún. tehermentesítő törés lépett fel. Ebben az esetben a törésnél keletkezett részecskék plasztikusan deformált állapotban maradtak.

A törés új felületeket hoz létre, amelyek morfológiai-lag és energetikailag is különböznek az egyensúlyi felülettől. A friss törési felület igen aktív állapota miatt azon adszorpciós és kémiai reakciók mehetnek végbe, melyek a felületi szabadenergia csökkenését eredményezik.

2. Örlési folyamat a mechanokémia szemszögéből

Az örlés során végbemenő anyagszerkezeti és kémiai átalakulások tanulmányozása a mechanokémia szakterületére esik.

Általános megfogalmazásban az örlést a kristályos szilárd testek kötési energiájával szemben végzett munkának foghatjuk fel, kötési energián értve azt az energiát, melyet elméletileg akkor végzünk, amikor a diszperz rendszert atomjait (ionjait) környezetükből kiemelve egymástól elvileg végtelen távolságra visszük.

A kötési energia változásának figyelembevételével az örlés – mint mechanikai energiával történő aktiválás – a következő egyenlettel jellemezhető:

$$\Delta E_k = \Delta E_r - \Delta(e_r \cdot a_s) = \eta_z W_z \quad (1)$$

ahol ΔE_k a kötési energia változása az örlés következtében, ΔE_r a nem-diszperz rendszer kötési energiájának (tökéletes kristály esetén a rácsenergiának) változása az örlés következtében, e_r a fajlagos felületi szabadenergia, a_s a fajlagos felület, W_z az örléskor végzett munka, η_z az örlés hatásfoka.

A kötési energia változása szempontjából az örlési idő függvényében a következő részfolyamatokat állapítottuk meg:

– Ha az örléskor csak a fajlagos felület változik, akkor:

$$\eta_z W_z = \Delta E_k = -e_r \Delta a_s \quad (2)$$

Abban az esetben, ha η_z állandó, akkor az egyenlet a Rittinger-egyenlettel összhangban van.

– Ha a fajlagos felület mellett a felületi szabadenergia is megváltozik, akkor a következő örlési munka egyenletet kapjuk:

$$\eta_z W_z = \Delta E_k = -\Delta(e_r a_s) \quad (3)$$

– Végül, ha a fajlagos felület és a fajlagos felületi szabadenergia növekedése mellett csökken a kristály rácsenergiája is (kristályrácsstorzulás következik be, vagy az anyag amorffá válik), akkor az általános egyenlethez jutunk:

$$\Delta E_k = \Delta E_r - \Delta(e_r a_s) = \eta_z W_z \quad (4)$$

A szélső esetek alapján az első esetben *mechanikai diszpergálást*, a másodikban *felületi aktiválást*, a harmadikban pedig *mechanokémiai aktiválást* különböztettünk meg.

A szilárd anyagokban örlés közben végbemenő, meglehetősen bonyolult átalakulások között különbséget tesszünk *elsődleges* és *másodlagos* mechanokémiai folyamatok között.

Az *elsődleges* mechanokémiai folyamatok a rendszer szabadenergiájának növekedését hozzák létre, és az örlésmény reakcióképességét, aktivitását növelik.

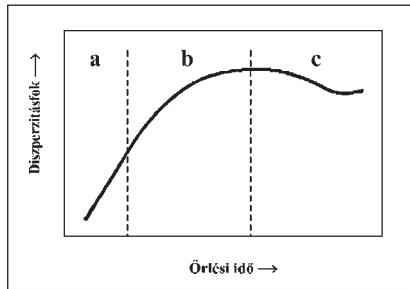
A *másodlagos* mechanokémiai folyamatok a rendszer szabadenergiájának csökkenését, ill. a kötési energia növekedését, azaz az aktivitás csökkenését idézik elő. Egy tipikus *másodlagos* folyamat az örlésmény *részecskéinek kölcsönhatása*, az *agglomeráció*, mely nemcsak az örlé-

mény durvulásához, hanem aktivitásának, reakcióképességének csökkenéséhez is vezet.

3. Finomórlés és a részecske-kölcsönhatás

Az őrlési gyakorlat azt mutatja, hogy bizonyos diszperzításfok elérése után az anyag további finomodása lelassul, sőt a részecskeméret növekedése, azaz az őrlemény durvulása következik be.

A diszperzításfok őrlési idővel történő változását az 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. A diszperzításfok változása az őrlési idővel

Az őrlés megindulásakor az anyag aránylag gyorsan finomodik, az őrléshez szükséges munka (adott esetben őrlési idő) megközelítőleg arányos a létrejött új felülettel, azaz a képződő őrlemény diszperzításfokával. Ezen a szakaszon – melyet *Rittinger*-szakasznak nevezünk – a részecske-kölcsönhatás elhanyagolhatóan kicsi (2. ábra, a szakasz).

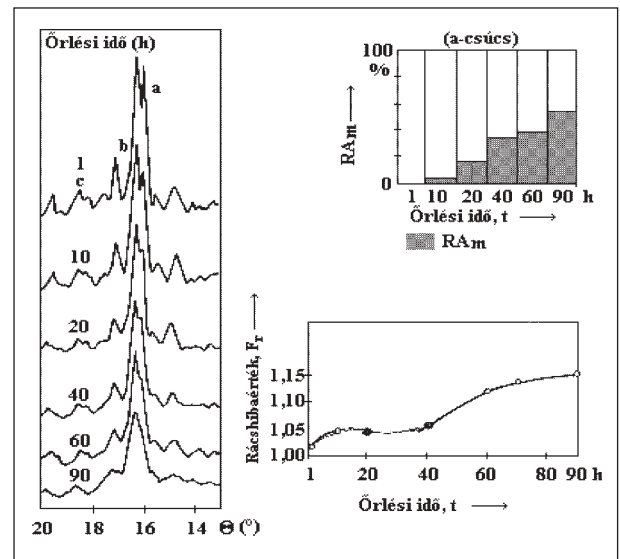
Az őrlés előrehaladásával, az őrlemény diszperzításfokának növekedésével csökken az anyag hibahelysűrűsége és nő a törési szilárdság. Ezzel párhuzamosan megkezdődik a részecskének az őrlőtestekre és a malom falára, valamint egymáshoz való tapadása. A diszperzításfok görbéjének laposodása arra mutat, hogy az őrléshez szükséges munka és a létrejött új felület közötti arányosság megszűnt, de a diszperzításfok növekedése – ennek ellenére – még mindig jelentős (2. ábra, b szakasz).

Hosszabb ideig tartó őrlés után a finomság növekedése minimumra csökken, majd teljesen megszűnik, sőt a diszperzításfok csökkenése, azaz az őrlemény durvulása következik be (2. ábra, c szakasz). Ezen a szakaszon a rideg anyagok általában kristályszerkezeti, illetve mechanokémiai változásokat is szenvednek.

A b szakaszt az *aggregáció*, a c szakaszt az *agglomeráció* szakaszának neveztük, mivel vizsgálataink szerint a megjelölt szakaszokon a részecske-kölcsönhatás folyamatai nemcsak mennyiségileg, hanem minőségileg is különböznek egymástól.

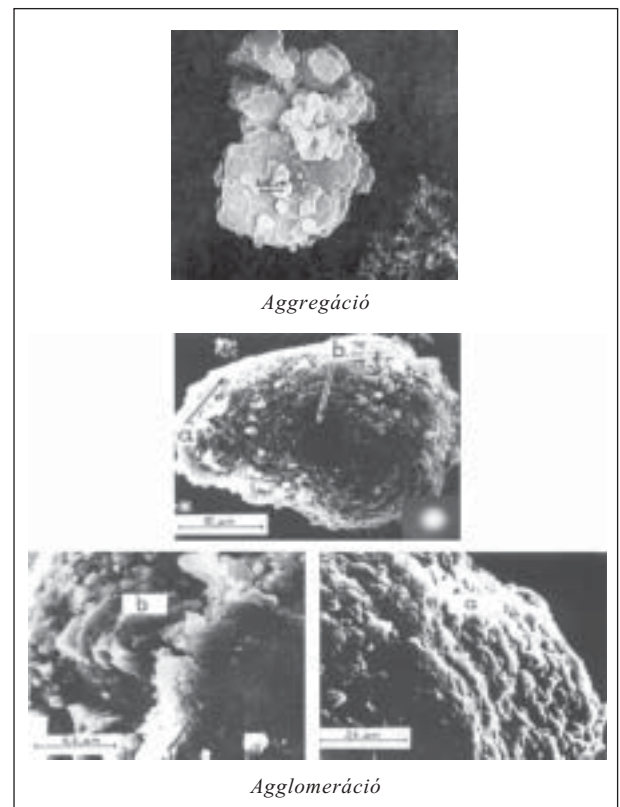
A részecske-kölcsönhatás kinetikája és mechanizmusa igen bonyolult. A részecskék összetapadása a szitamareadék növekedését okozhatja. Az őrlés folytatását az összetapadt részecskék újbóli aprózódása vagy éppen további részecskeméret-növekedés is kísérheti. A finomórléskor az őrl-

ményben végbemenő anyagszerkezeti és mechanokémiai átalakulások a részecske-kölcsönhatási jelenségeket is nagymértékben befolyásolják (3. ábra).



3. ábra. Kristályszerkezeti változások a klinker finomórlésénél

Az őrlemény finomságának időbeli alakulását meghatározó két ellentétes folyamat – a részecskeméret csökkenése és a részecskék másodlagos halmazokba való összetapadása – elektronmikroszkóppal jól követhető (4. ábra).



4. ábra. A finomórlés és a részecske-kölcsönhatás

A kezdeti őrlési szakaszra a részecskeméretnek, valamint a nagyobb méretű részecskék számának csökkenése jellemző. Emellett megfigyelhető a kisméretű részecskéknek a nagyobbak felületére, valamint az egymáshoz való laza tapadása, melyet *aggregációnak* nevezünk. A hosszú ideig tartó őrlésre már nem a részecskeméret csökkenése, hanem a részecskeméret növekedése és igen tömör képződmények keletkezése a jellemző. Az ilyen tömör képződményeket nevezzük *agglomerátumoknak*. Ezen vizsgálatok szerint az őrlés különböző szakaszaiban – a részecskék kölcsönhatása következtében – keletkező másodlagos képződmények különböző tömörséggel, illetve szerkezeti felépítéssel rendelkeznek.

Az őrlés előrehaladásával tehát nemcsak a részecskék kölcsönhatás intenzitása, hanem a keletkezett másodlagos képződmények szilárdsága és tömörsége is változik, amit az őrlemény „összes” fajlagos felületének időbeli változása egyértelműen bizonyít. Az „összes” fajlagos felület (a_s) gáz- (gőz-) adszorpció mérésen alapuló meghatározásából fontos következtetéseket lehet levonni a finomőrlés során az őrleményrészecskék között lejátszódó felületi jelenségekről. Ugyanis ilyen mérésnél az „összes” fajlagos felület értéke többek között függ az adszorbens szubmikroszkopikus szerkezetétől és egyedi tulajdonságaitól, az adszorptívum kémiai természetétől, elsősorban az adszorbeált molekula nagyságától. Nyilvánvaló, hogy kis molekulájú gázok behatolhatnak olyan szűk pórusokba is, amelyekbe nagyobb molekulák nem férnek be.

A finomság alakulását meghatározó két ellentétes folyamat – a részecskeméret csökkenésével járó „összes” fajlagos felület növekedése és a részecskeméret-növeke-

déssel járó „összes” fajlagos felület csökkenése – az 5. ábrán jól látható. A kétféle adszorptívummal (vízgőz és nitrogén) kapott fajlagos felületértékek az őrlés kezdetén gyakorlatilag azonosak, ill. kismértékben különböznek egymástól, de az őrlési idő növekedésével a különbség növekszik.

Az őrlés különböző szakaszaiban tehát különböző tömörségű másodlagos képződmények keletkeznek, sőt olyan tömör szerkezetűek is, amelyek belső felületeihez sem a nitrogén, sem pedig a vízmolekula nem tud elérni. Az ilyen tömör képződményeket neveztük korábban *agglomerátumoknak*.

Míg az őrlés viszonylag durva szakaszában keletkezett aggregátumok vizes közegben könnyen, addig a tömör agglomerátumok már nem „dezaggregálhatók”. Az „összes” fajlagos felület csökkenésével járó agglomeráció az őrlemény aktivitását, reakcióképességét, például a cementpor hidratációs képességét kedvezőtlenül befolyásolja, miután ez utóbbit éppen a vízzel érintkező felület nagysága határozza meg. Az agglomeráció visszaszorításával (pl. felületaktív anyag alkalmazásával) a cement hidratációs aktivitása, illetve szilárdsága növelhető.

4. Az agglomeráció értelmezése

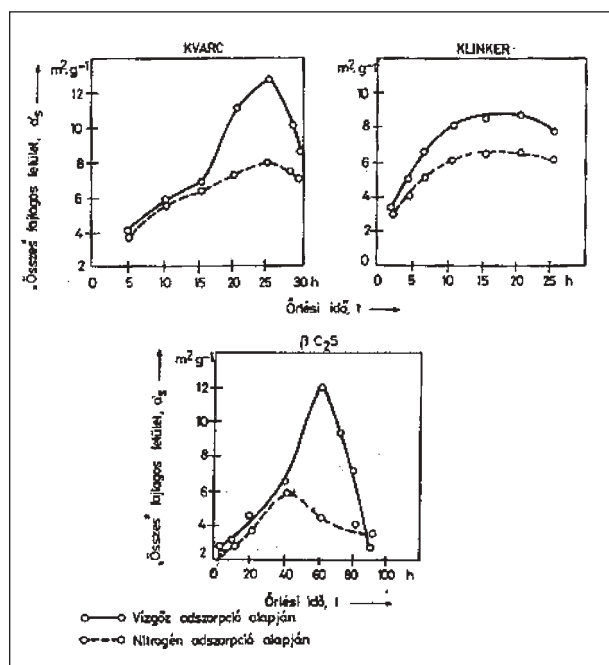
A részecskék-kölcsönhatási jelenségek mechanizmusának, valamint ezeknek a jelenségeknek az őrlési folyamat hatékonyságára és az őrlemény minőségére gyakorolt hatásának vizsgálata alapján a részecskeméret-növekedéssel járó jelenségek között *két fokozatot* különböztettünk meg:

- az *aggregációt* – a részecskék van der Waals-féle adhéziós erők (elsősorban a London-féle diszperziós erők) hatására történő gyenge összetapadását, valamint
- az *agglomerációt* – a részecskék igen tömör, „irreverzibilis” összetapadását (összekristályosodás, összehegedés, mechanokémiai reakciók), melyben kémiai kötések is szerepet játszanak.

Az *aggregáció* viszonylag rövid őrlés után lép fel, és elsősorban a finomodási folyamatot befolyásolja kedvezőtlenül.

Az *agglomeráció* az igen finom őrlés során léphet fel, és az őrlemény minőségét (hidraulikus aktivitását, hidratációképességét, oldhatóságát stb.) – általában kedvezőtlenül befolyásolja. Az agglomeráció egyértelműen akkor mutatható ki, amikor a finomőrlés hatására az őrleményben kristályszerkezeti, illetve mechanokémiai változások is végbemennek.

Agglomerátumok keletkezhetnek a részecskék összekristályosodása, összehegedése folytán, közvetlenül az érintkező felületelemekből kiindulva, vagy pedig a részecskék felületén (elsősorban érdességi csúcsokon, éleken stb.) megjelenő „olvadékhidak” keresztül. Ezek az „olvadékhidak” hasonlóak a magas hőmérsékletű zsu-



5. ábra. Az „összes” fajlagos felület változása az őrlési idővel

gorításnál képződőkhöz, azzal a különbséggel, hogy a finomórlésnél az olvadáshoz szükséges hő a mechanikai hatásokból, sűrűlődből és plasztikus deformációból származik. Az üto-dörzsölő hatással működő őrlőberendezésekben – elsősorban a golyósmalmokban – az agglomerátumok képződéséhez kedvező feltételek vannak, mert az őrlőtestek a részecskék „egymásba való hatolását”, az „olvadékhidak” keletkezését elősegítik.

Irodalom

- [1] Juhász, A. Z. – Opczky, L.: Szilikátok mechanikai aktiválása finomórléssel. Szilikátkémiai Monográfiák XI. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- [2] Juhász A. Z.: Építőanyag-ipari nyersanyagok mechanikai kémiaja. Doktori értekezés. MTA, Budapest, 1980.
- [3] Opczky, L.: Szilikátipari rideg anyagok finomórlésének folyamata. Doktori értekezés. MTA, Budapest, 1982.

Juhász A. Zoltán fő munkái

(a Révai Új Lexikon X. kötete alapján):

A szegilongi samottkaolin előkészítési-nemesítési kísérletei. Egyetemi doktori értekezés (Veszprém, 1958). Szilikátásványok mechanikai aktiválása. Kand. értekezés (MTA Kémiai Tudományos Osztálya Közleményei, 1969). Szilikátok mechanikai aktiválása (Opczky Ludmillával, Bp., 1979). Vizgőzadszorpció szilikátfelületen (Bp., 1979). Mechanokémia (Szilikátkémia. Szerk. Tamás Ferenc, Bp., 1979). Építőanyag-ipari nyersanyagok mechanikai kémiaja. Doktori értekezés (Bp., 1980). Bevezetés a szilikátkémiai technológiába I-II. (Veszprém, 1985). Some Surface Properties of Hungarian Bentonites (Colloids and Surfaces, 1990). Mechanical Activation of Minerals by Grinding (Opczky Ludmillával, Chichester – Bp., 1990). Mechanikai alap kutatások hazai megalapozása (Bp., 1994). Általános és szilikátkémiai technológia I-III. (Veszprém, 1996).

MEGRENDÜLVE BÚCSÚZUNK DR. JUHÁSZ A. ZOLTÁNTÓL



a kémiai tudomány akadémiai doktorától, az SZTE örökös tagjától, a Veszprémi Egyetem emeritusz professzorától, ki életének 74. évében eltávozott közülünk.

Az ELTE TTK-n végzett (1951) okleveles vegyészmérnök-ként, pályafutását a bányászat területén kezdte, és egész életét a szilikátok kutatásának, hasznosításának szentelte.

Először a Vegyesásványbányászati Laboratórium analitikai kutatómérnöke (1951-1952), majd a Bányászati Kutató Intézet Érc- és Kőzetosztály tudományos munkatársa (1952-1956), ezt követően az Országos Érc- és Ásványbányák Ásványbányászati Központi Laboratóriumának vezetője, majd műszaki-gazdasági tanácsadója (1956-1969).

Igazi iskolateremtő munkássága két egyetemi munkahelyén bontakozott ki. 1969-től a BME Építőmérnöki Kar Építőanyag Tanszékén egyetemi adjunktusként, majd tudományos tanácsadóként és ezzel párhuzamosan a tanszék Kémiai és Anyagszerkezeti Laboratóriumának vezetőjeként dolgozott. 1982–1995 között a VE Szilikátkémiai és Technológiai Tanszékének tanszékvezető egyetemi tanára és 1998-tól emeritusz professzora.

Gazdag tudományos pályája során a magyarországi érc- és ásványbányászati nyersanyagkutatás elméleti és gya-

korlati kérdéseivel, általános kolloidkémiai és technológiai kutatásokkal foglalkozott. Jelentős eredményeket ért el a mechanokémia, az építőanyagok adszorpció és adhéziós kutatása, a kapillárpórusos rendszerek, az őrlémények fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálata, a vizes agyagrendszerek reológiai tulajdonságainak feltárása terén.

Kutatási eredményeiből több mint száz cikket, több könyvet és kiadványt jelentetett meg. Ezeket a kiemelkedő eredményeket ismertette és magyarázta számos Akadémiai (Szilikátkémiai, Kolloidkémiai, Ásványtani) Munkabizottság tagjaként, előadásaiiban és pedagógiai munkásságában. 1982-ben az Akadémiai Kiadó gondozásában jelent meg (Opczky Ludmilla társszerzővel közösen írt) a „Mechanikai aktiválás finomórléssel” c. könyve, melyet 1990-ben angol nyelven is kiadtak. A kedvező kritikák az egész világon ismertté tették a professzor nevét és a „magyar mechanokémiai iskola” szemléletét. E könyv szerzőjeként megkapta az Akadémiai Díjat, valamint az MTA elnöke és az Akadémiai Kiadó igazgatójának nívódíját. Kiemelkedő munkájának elismeréseként számos kitüntetésben részesült (Bányászati Szolgálati Érdemérem (1967), Kiváló Munkáért (1983), Kiváló Pedagógus (1991).

Barátai nemcsak tudósként, tudományszervezőként és vezetőként, hanem kiváló oktatóként és a mások problémái iránt érzékeny, segítőkész kollégaként is ismerték. Fontosnak tartotta a Szilikátipari Tudományos Egyesület munkájában való aktív részvételt. Sok éven át az „Építőanyag” folyóirat tudomány rovatának szerkesztője.

Halála nemcsak közvetlen családja, hanem barátai, tanítványai és munkatársai körében is mélységes fájdalmat okozott. Nyudodj békében, emlékedet megőrizzük!

W. L-né