

# Egyes nyomelemek hatása a cementklinker őrlhetőségére

Opoczky Ludmilla – Gábel Viktória  
CEMKUT Kft.

## Bevezetés

A diszperz rendszerek előállításának legelterjedtebb módja a mechanikai energiával való diszpergálás, az őrlés. Az őrlés igen energiaigényes folyamat. A cementipar a nagy energiafogyasztók egyike. Az őrlésre felhasznált energia csökkentésének kérdése ezért a cementiparban a kiemelt feladatok közé tartozik. A klinker őrlhetőségét a kémiai-ásványi összetétel és szövetszerkezet (makro- és mikroszerkezet) együttesen határozzák meg, mely utóbbi alakulását számos technológiai paraméter befolyásolja. A gyakorlatban megvalósítható intézkedések kidolgozásához igen fontos a cementklinker őrlhetőségének, valamint az őrlhetőséget meghatározó anyagi és technológiai paramétereknek az ismerete.

Korábbi kutatások során a nyersliszt őrlési finomságának és homogenitásának, a klinkerégetés és -hűtés intenzitásának, valamint a tüzelőanyag fajtájának a klinker szövetszerkezetére, ill. őrlhetőségére gyakorolt hatását tanulmányoztuk [1–4].

Jelen kutatás célja az egyes nyomelemeknek a klinker őrlhetőségére gyakorolt hatásának vizsgálata. A kérdés felvetése azzal van összefüggésben, hogy a hulladékanyagok cementiparban történő alternatív tüzelő-, ill. nyersanyagként való felhasználása következtében jelentősen megnőtt a klinkerbe bekerülő nyomelemek mennyisége.

## Vizsgálati anyagok és módszerek

A vizsgálati anyagok üzemi klinkerek, valamint laboratóriumi kemencében, különböző nyomelemek adagolásával és anélkül előállított modellklinkerek voltak.

Meghatároztuk az üzemi klinkerek kémiai összetételét, valamint nyomelemtartalmát. A nyomelemtartalmat a vizsgálati minták  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -vel történő roncsolása után ICP-AES (atomemissziós plazmaspektrometriás) módszerrel határoztuk meg. A klinkerek ásványi összetételét Bogue szerint számítottuk.

A klinkerek szövetszerkezetét optikai mikroszkóppal, rászó fényben (Olympus BH2 típusú), valamint scanning-elektronmikroszkóppal (JEOL JSM-35 típusú) + mikroszondával (EDAX, LINK típusú) vizsgáltuk.

A modellklinkerek előállításához nyersanyagként vegytiszta kalcium-karbonátot ( $\text{CaCO}_3$ ), vegytiszta alumínium-oxidot ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), vegytiszta vas-oxidot ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) és 99,9%-os tisztaságú finom kvarclisztet használtunk fel. A felsorolt komponensekből egy etalon-nyerskeveréket

készítettünk (TT = 0,90, SM = 2,2, AM = 1,3), melyekhez 0,1 m/m%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -t, ZnO-t, BaO-t, NiO-t,  $\text{TiO}_2$ -t és  $\text{P}_2\text{O}_5$ -t adagoltunk, majd homogenizáltuk. Az ilyen módon előállított nyerskeverékeket  $\sim 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$  fajlagos felületig őrltük, melyekből tömböket készítettünk, és laboratóriumi elektromos kemencében (levegő, ill. oxidáló atmoszférában)  $1400^\circ\text{C}$ -on 4 órás hőn tartással klinkereket égettünk. Az etalon- és modellklinkerek szabad CaO-tartalma  $\sim 0,1 \text{ m/m}\%$  volt.

A klinkerek őrlhetőségét Zeisel- és Bond-féle módszerrel, ill. készülékkel határoztuk meg [5–6].

A Zeisel-féle készülékkel (1. ábra) végzett vizsgálat lényege abban áll, hogy egy meghatározott szemszerkezetű klinkert az őrlési idő növelésével egy adott finomságra,  $\sim 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$  fajlagos felületig őrlünk, és közben az energiafogyasztást nyomatókméréssel mérjük. A mért munkaráfordításból számítjuk a fajlagos energiafogyasztást, ill. „fajlagos őrlhetőség” értékét  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$  vagy  $\text{kJ}/\text{kg}$ -ban kifejezve. A kapott eredményeket diagramon ábrázolva a „fajlagos őrlhetőségnek” ( $W_f$ ) a fajlagos felület függvényében való változásáról kapunk felvilágosítást.

Az őrlemények finomságát, ill. fajlagos felületét permeabilitásmérésen alapuló módszerrel (Blaine-szám) határoztuk meg.



1. ábra. Zeisel-malom

A Bond-féle eljárás a körfolyamatos szárazőrlést modellezi laboratóriumi golyósmalomban. A vizsgáloberendezés egy 305 x 305 mm belső átmérőjű, 20 kg vegyes méretű, acélgolyó őrlesteztöltettel rendelkező golyósmalom (2. ábra), melyben az őrlés szakaszosan történik. A vizsgálat az előírt 3,5-szeres körbejárási szám mellett



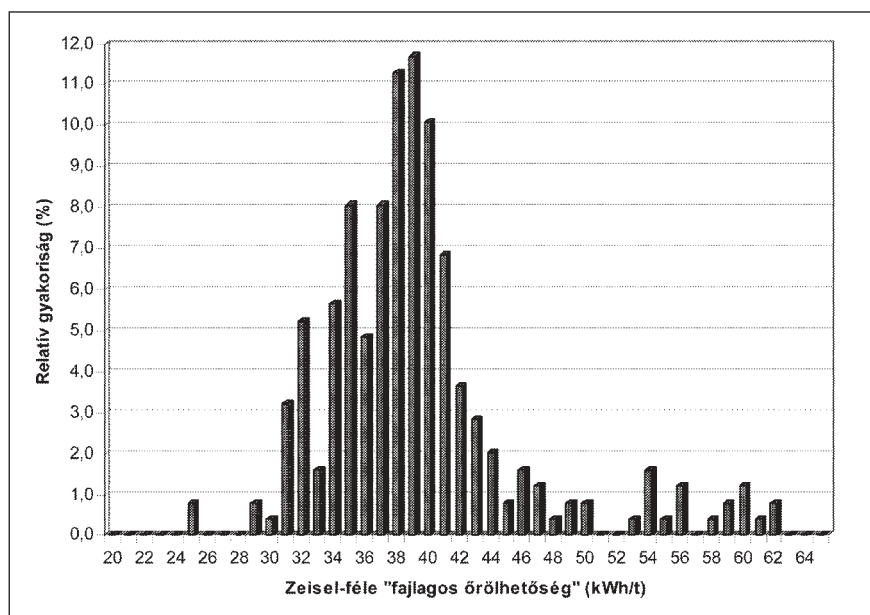
2. ábra. Bond-malom

megvalósuló egyensúlyi állapot eléréséig tart, az ekkor malomfordulatonként megőrlődő anyagmennyiség az ún. golyósmalom-őrölhetőség, melyből a „Bond-munkaindexet” ( $W_i$ ) számítjuk, mértékegysége kW·h/t vagy kJ/kg.

A modellklinkereket a laboratóriumi malomban különböző finomságig, ill. fajlagos felületig őröltük, és mértük az egyes finomságok eléréséhez szükséges őrlési időt, amely arányos az őrlésre fordított munkával. A vizsgálatokhoz használt laboratóriumi őrloberendezés 5 liter űrtartalmú, 68 percenkénti fordulatszámú, 8 kg 20 x 20 mm-es acélcipbsszel töltött, acélköpenyű malom volt. Az anyag őrlésre való előkészítése kalapácsos törőn (3,4 mm-es felső mérethatár) történt. A malomba feladott anyagmennyiség 1 kg volt.

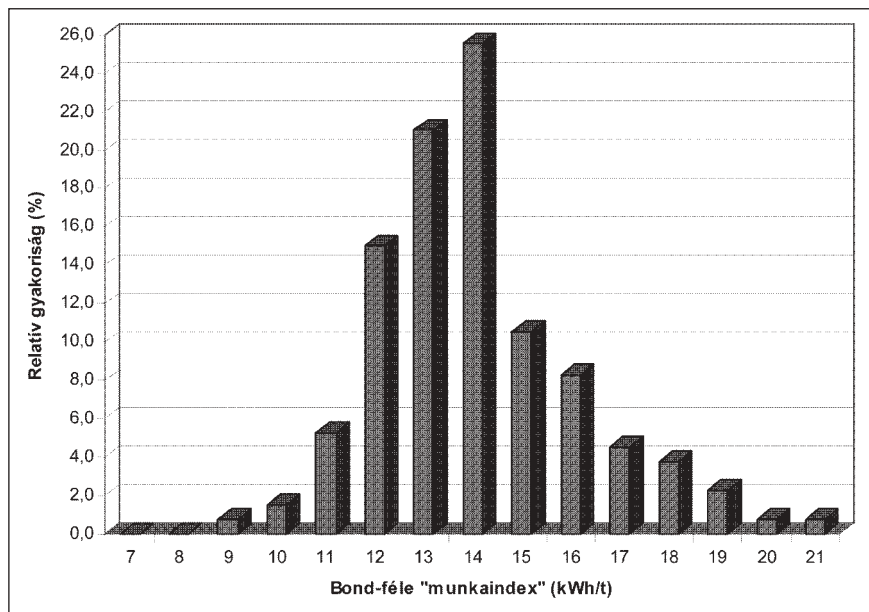
## Vizsgálati eredmények

Mintegy 250 üzemi klinker őrölhetőségének vizsgálata alapján a klinkereket „könnyen”, „közepesen” és „nehezen” őrölhetőre osztottuk. Az osztályozás alapjául a Zeisel-féle készülékkel meghatározott „fajlagos őrölhetőség” ( $W_i$ ) értékeket vettük. A fő kategóriákon kívül megkülönböztettünk „rendkívül könnyen” és „rendkívül nehezen” őrölhető klinkereket is, melyek azonban az általunk vizsgált üzemi klinkerek között ritkán fordultak elő (3. ábra). A klinkerek osztályozása a Bond-féle „munkaindex” ( $W_i$ ) értékek alapján a 4. ábrán látható.



„ $W_i$ ” (kW·h/t)	Minősítési kategória	Jele
> 50	rendkívül nehezen őrölhető	RN
50 – 40	nehezen őrölhető	N
< 40 – 35	közepesen őrölhető	KÖZ
< 35 – 30	könnyen őrölhető	K
< 30	rendkívül könnyen őrölhető	RK

3. ábra. Klinkerek osztályozása a Zeisel-féle „fajlagos őrölhetőség” ( $W_i$ ) értékek alapján



„W <sub>i</sub> ” (kW·h/t)	Minősítési kategória	Jele
> 15	nehezen őrlhető	N <sub>B</sub>
12 – 15	közepesen őrlhető	KÖZ <sub>B</sub>
< 12	könnyen őrlhető	K <sub>B</sub>

4. ábra. Klinkerek osztályozása a Bond-féle „munkaindex” ( $W_i$ ) értéke alapján

A Bond-féle „munkaindex” ( $W_i$ ) értékek eltérnek a Zeisel-féle „fajlagos őrlhetőség” ( $W_f$ ) értékektől, ami teljes mértékben indokolt, ha figyelembe vesszük a két vizsgálati módszer, ill. berendezés eltérő voltát, a vizsgálandó őrlési finomság tartományát stb. Ugyanakkor a Zeisel-készülékkel meghatározott „fajlagos őrlhetőség” ( $W_f$ ) értékek alapján történt osztályozáshoz hozzárendelhetők jellemző Bond-féle „munkaindexek” is: „könnyen” ( $W_i \sim 9-12$  kW·h/t), „közepesen” ( $W_i \sim 12-15$  kW·h/t), „nehezen” őrlhető ( $W_i > 15$  kW·h/t) klinkerek.

A „fajlagos őrlhetőség” ( $W_f$ ) értékek elemzése során olyan következtetésre jutottunk, hogy számos esetben azon üzemi klinkerek bizonyultak „könnyen” őrlhetőnek, melyek gyártása során alternatív tüzelő- és/vagy

nyersanyagként hulladék anyagokat használtak. Néhány ilyen klinker fontosabb minőségi jellemzői és „fajlagos őrlhetőség” ( $W_f$ ) értékek az 1. táblázatban láthatók.

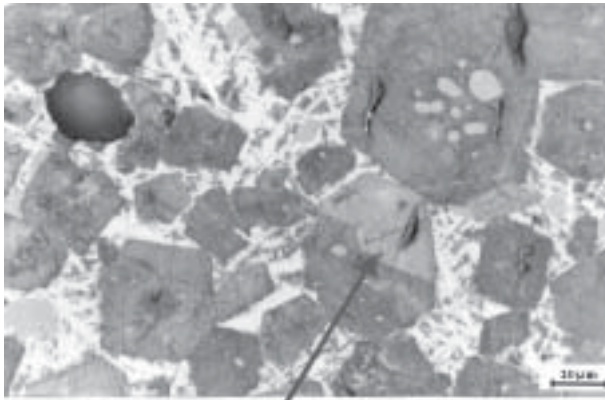
Az alternatív tüzelő- és/vagy nyersanyagokkal gyártott klinkerek szövetszerkezetének vizsgálata során megállapítottuk, hogy azokban az alit- és belitkristályok formája, szerkezete jellegzetes változásokat szenvedett, melyek az egyes nyomelemek hatásával hozhatók összefüggésbe [7–8].

Így például a nagyobb mennyiségű foszfort (P) tartalmazó klinkerekben gyakran fordultak elő zonális felépítésű, „beépüléseket” tartalmazó, több irányban sávozott, „összenőtt” alitkristályok (5-6. ábra). A nagyobb mennyiségű krómot (Cr), foszfort (P), cinket (Zn) tartalmazó

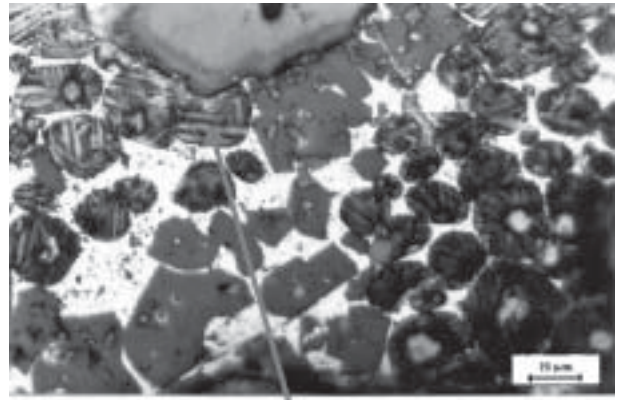
1. táblázat

#### Üzemi klinkerek fontosabb jellemzői

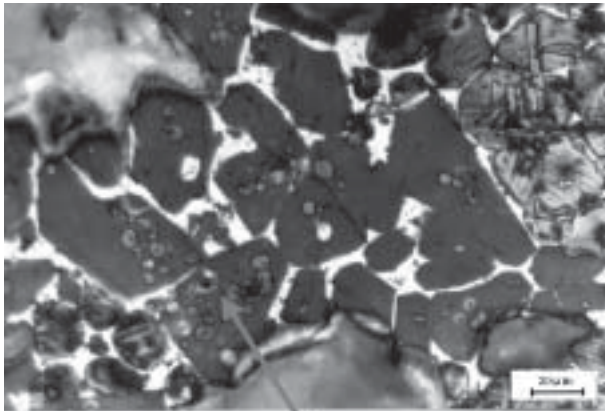
Klinker jele	Ásványi összetétel (Bogue szerint számított), %				Nyomelemtartalom, mg/kg, ppm					„Fajlagos őrlhetőség”, $W_f$ kW·h/t
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Cr	Zn	Pb	P	Ni	
K <sub>1</sub>	66,63	9,51	8,19	11,04	216	83	21	457	32	34,00
K <sub>2</sub>	61,58	13,43	7,59	11,92	142	349	73	250	10	32,68
K <sub>3</sub>	60,77	13,79	8,60	9,36	123	93	27	288	23	33,60
K <sub>4</sub>	56,57	16,23	9,03	10,00	55	78	37	266	26	33,31
K <sub>5</sub>	51,38	23,65	8,22	10,12	69	217	71	220	20	34,30



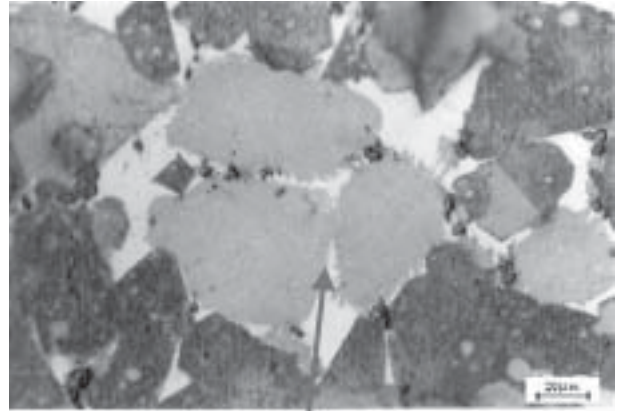
5. ábra. Zonális felépítésű alitkristályok



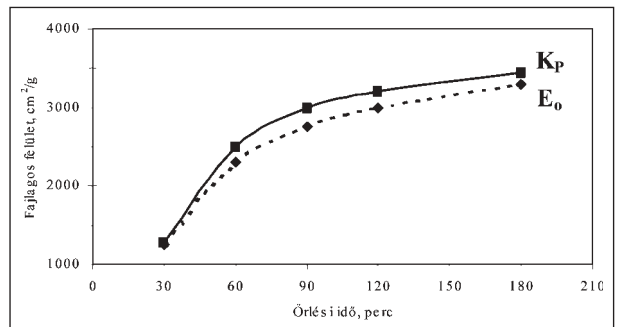
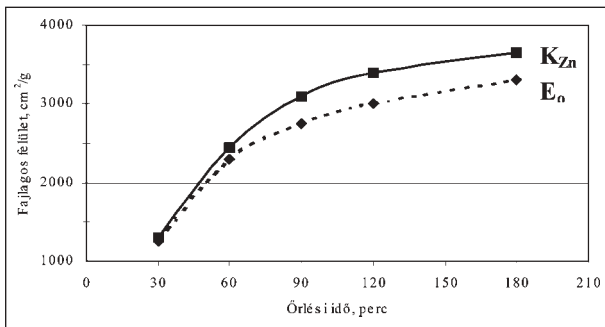
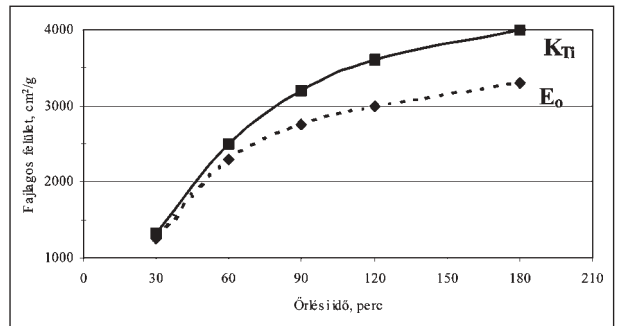
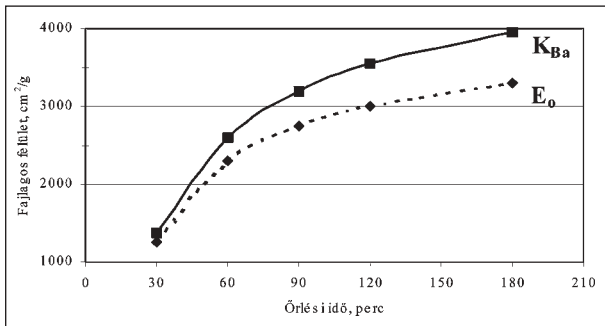
7. ábra. Több irányban sávzott belitkristályok



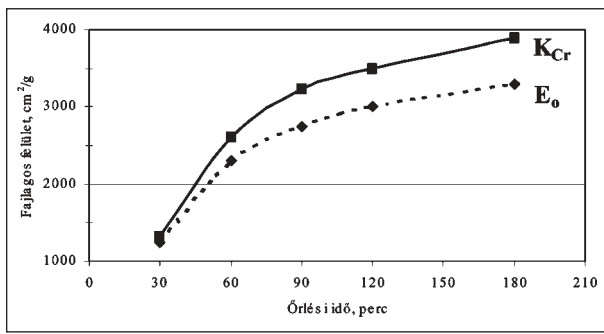
6. ábra. „Beépüléseket” tartalmazó alitkristályok



8. ábra. „Ujjas” formájú belitkristályok



9. ábra. Különböző nyomelemeket tartalmazó klinkerek fajlagos felületének változása az örlési idő függvényében



10. ábra. Krómtartalmú klinker fajlagos felületének változása az örlési idő függvényében

klinkerekben kerekded, több irányban sávozott belitkristályok mellett előfordulnak „ujjas” formájú belitkristályok is (7-8. ábra). Az alit- és belitkristályok mérete ezekben a klinkerekben általában a szokásosnál nagyobb.

A nyomelemek hatásának mélyreható elemzéséhez a továbbiakban az egyes nyomelemeknek a klinker szövetszerkezetére és őrlhetőségére gyakorolt hatását azonos körülmények között előállított modellklinkereken vizsgáltuk.

Valamennyi vizsgált nyomelem (9. ábra) – a nikkelt (Ni) kivételével (13. ábra) – kedvezően befolyásolta a klinkerek őrlhetőségét, mely javulás abban nyilvánult meg, hogy azonos örlési idő mellett nagyobb finomságú, ill. fajlagos felületű őrleményeket sikerült előállítani a nyomelemeket nem tartalmazó klinkerből készült őrleményhez képest. A különbség a finomabb őrlési tartományban általában nagyobb mértékű volt.

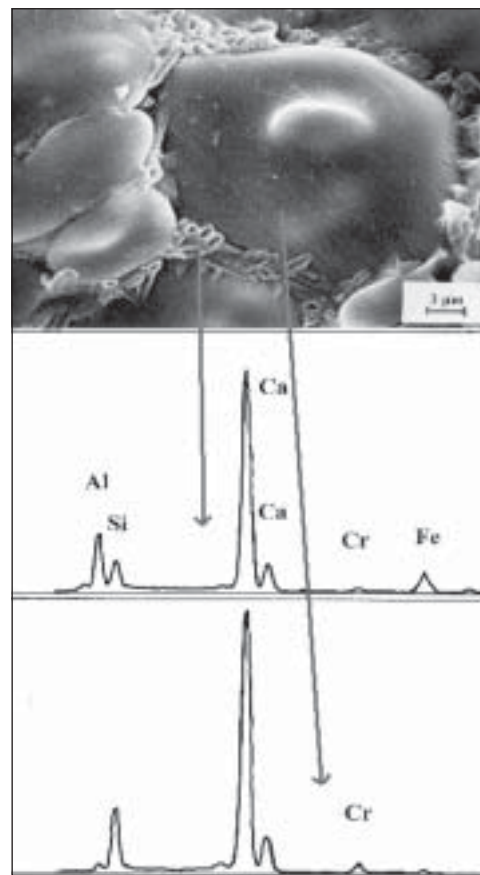
Mivel igen kedvező hatást tapasztaltunk a króm (Cr) adagolása esetében (10. ábra), ezért külön figyelmet fordítottunk a krómtartalmú klinker szövetszerkezetének a vizsgálatára.

Az elektronmikroszkópi felvételek és a hozzá tartozó röntgenspektrumok szerint a klinker égetésekor a króm (Cr) leginkább a szilikátfázisokban (alit, belit) koncentrálódik, de a „köztes fázisban” is jelen van (11. ábra).

A krómot (Cr) tartalmazó klinkerekben az alit- és belitkristályok mérete általában a szokásosnál nagyobb (> 100 μm, ill. 80–90 μm), a kristályok gyakran zöld színűek, „smaragdhatásúak”, amit a szilikátásványokba (alit, belit) szilárd oldat formájában beépült króm okoz. A króm (Cr) alitba (C<sub>3</sub>S) történő beépülését a röntgendiffrakciós vizsgálatok is alátámasztják. A 2θ = 51–53° közötti csúcs alakja alapján megállapítható, hogy az etalonklinker az alitot (C<sub>3</sub>S) triklin, a 0,1 m/m% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adagolású modellklinker pedig monoklin módosulatban tartalmazza (12. ábra).

A klinker égetésekor a kemence oxidáló atmoszférájában a hármas vegyértékű króm hatos vegyértékű krómmá alakul át, és [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-anion komplex formájában épül be a [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-anion helyére („heterovalens” izomorfizmus).

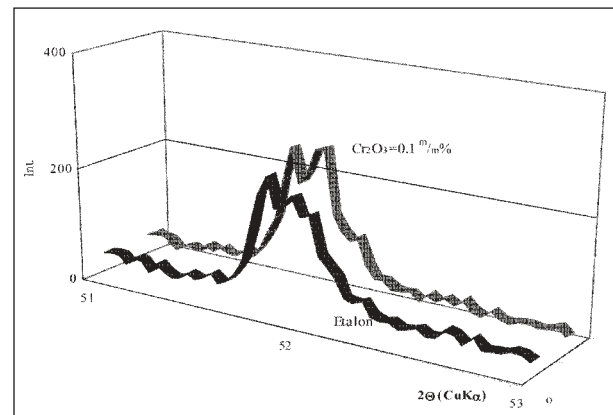
Mivel az Si – O komplexben a kovalens kötés aránya 50%, a Cr – O-ban pedig 39%, a fenti beépülés következtében a kristályokban a kovalens kötés aránya, így azok



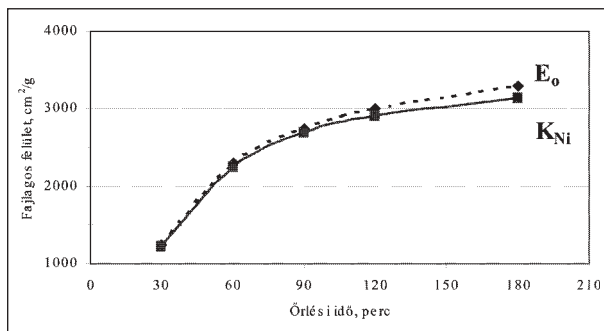
11. ábra. Krómtartalmú klinker (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,1 m/m%) elektronmikroszkópi felvétele

keménysege is csökken. Köztudott, hogy azok a kristályok, amelyekben a kovalens kötések az uralkodóak, általában keményebbek, mint a főleg ionos kötésekkel rendelkező kristályok.

A krómnak (Cr) a klinker szövetszerkezetére, ill. őrlhetőségére gyakorolt közvetett és/vagy közvetlen hatásában pozitív szerepet játszik az, hogy a nagy iontöltés miatt a króm közismerten csökkenti az „olvadékfázis” viszkozitását.

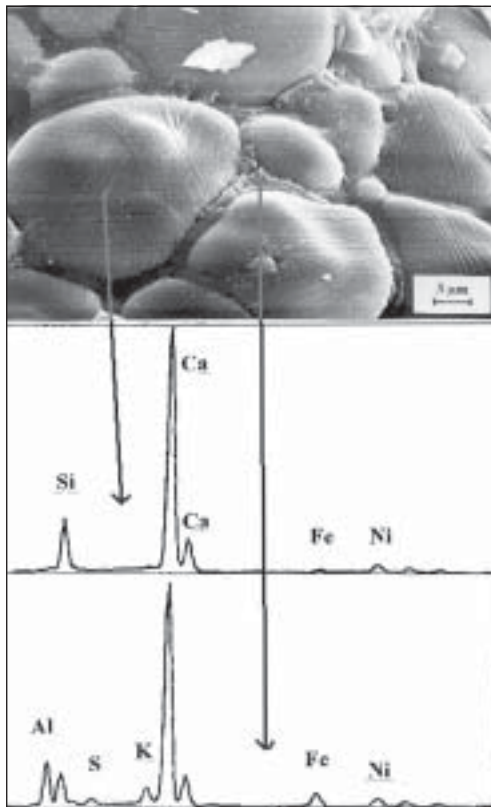


12. ábra. Krómtartalmú klinker röntgenspektruma



13. ábra. Nikkeltartalmú klinker fajlagos felületének változása az őrlési idő függvényében

A vizsgált nyomelemek között a nikkelt (Ni) gyakorlatilag nem gyakorolt hatást a klinker őrölhetőségére (13. ábra). Vizsgálataink szerint a nikkelt (Ni) a klinker égetése során leginkább az aluminát-ferrit-fázisban („köztes fázis”) koncentrálnak, de jelenléte a szilikátfázisokban is kimutatható (14. ábra). A nikkelt (Ni) az alit ( $C_3S$ ) és belit ( $\beta C_2S$ ) rácsába a  $Ca^{2+}$ -ion helyére épül be. Mivel a  $Ni^{2+}$  ( $r_k = 0,72\text{Å}$ ) ion sugarának mérete kisebb, mint a  $Ca^{2+}$ -ioné ( $r_k = 1,04\text{Å}$ ), ez a beépülés nem idéz elő figyelemre méltó feszültségeket, deformációkat az alit- és belitrácsban, így azok keménysége, ill. őrölhetősége nem változik. A nikkeltartalmú klinkerekre jól kristályosodott, a szokásostól eltérő, kikerekedett alakú, 15–20  $\mu m$  nagyságú alitkristályok jelenléte a jellemző.



14. ábra. Nikkeltartalmú klinker elektronmikroszkópi felvétele

## Fontosabb következtetések

Üzemi és modellklinkerek vizsgálata alapján olyan következtetésre jutottunk, hogy a nyomelemek befolyásolhatják a cementklinker őrölhetőségét.

Az általunk vizsgált nyomelemek – króm (Cr), cink (Zn), bárium (Ba), titán (Ti) és foszfor (P) – általában javították a klinker őrölhetőségét. Ezen nyomelemek kedvező hatást gyakoroltak a klinker pórusszerkezetére, az egyes klinkerásványok – elsősorban alit és belit – formájára, méretére, színére stb.

A nyomelemek ezen hatásai azzal hozhatók összefüggésbe, hogy egyrészt befolyásolják a klinkerképződési folyamatokat („olvadékfázis” mennyiségét, tulajdonságait), másrészt a klinker égetése során szilárd oldatokat képeznek a klinkerásványokkal. A klinkerásványok egyik fontos kristálykémiai sajátossága ugyanis az, hogy a szerkezetükben lévő főelemek (Ca, Al, Si) egyes nyomelemekkel helyettesíthetők. A nyomelemek beépülése következtében a klinkerásványok szerkezetének mikroszimmetriája és elektrosztatikai viszonyai, az ionok közti kémiai kötések (kovalens, ionos), az ionok koordinációja stb., végső soron a klinkerásványok egyes fizikai-mechanikai tulajdonságai (keménység, ridegség) is megváltozhatnak. A klinker őrölhetőségének megváltozása ezen folyamatok, ill. hatások makroszkopikus megnyilvánulása.

Az őrölhetőségi mérőszám a klinker egyik fontos anyagjellemzője, melynek rendszeres vizsgálatából vissza lehet következtetni az üzemi gyártási technológiában bekövetkezett változásokra, esetleges rendellenességekre.

## Irodalom

- [1] Juhász, A. Z. – Opoczky, L.: Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles. Akadémiai Kiadó – Ellis Horwood Ltd. Publishers. Budapest – Chichester, 1990. pp. 77–89.
- [2] Gável, V. – Opoczky, L. – Sas, L.: A technológiai paraméterek és a klinker szövetszerkezete, valamint őrölhetősége közötti összefüggések. Építőanyag. 52, 34–39. (2000).
- [3] Sas, L. – Opoczky, L. – Gável, V.: Knowing clinker microstructure – a possibility to influence grindability through technology. 22<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Cement Microscopy (ICM) (2000) Montreal, Quebec pp. 215–225.
- [4] Sas, L.: Effect of coarse quartz and limestone grains on the properties of raw meal, clinker and cement. 10<sup>th</sup> ICC, Gothenburg (1997) 1i048 – 8 pp.
- [5] Zeisel, H. G.: Schriftenreihe der Zementindustrie, VDZ e.v., Düsseldorf. Heft 14 (1953) pp. 51.
- [6] Bond, F. C.: Crushing and Grinding Calculations. Brit. Chem. Engng. 6 (1961) pp. 378.
- [7] Opoczky, L.: Nyomelemek hatása a cementklinker képződési folyamataira, kristályszerkezetére és tulajdonságaira. Építőanyag. 54, 74–81. (2002).
- [8] Opoczky, L. – Fodor, M. – Tamás, F. – Tritthart, J.: Chemical and environmental aspects of heavy metals in cement in connection with the use of wastes. 11<sup>th</sup> Int. Cong. on the Chemistry of Cement (ICCC) (11–16 May 2003) Durban, South Africa.