

ALKÁLI AKTIVÁLT PERNYEALAPÚ KÖTŐANYAG VIZSGÁLATA

Dr. Mucsi Gábor, Prof. Dr. Csőke Barnabás, Molnár Zoltán

adjunktus, egyetemi tanár, MSc hallgató

Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

ABSTRACT: Geopolymers or another name for inorganic polymers are alumino-silicate materials prepared in alkali hydroxide media (NaOH, KOH) which exhibit excellent physical and chemical properties. Due to its special characteristics it can be applied in wide range, e.g. non-structural elements, concrete, pavements and products, containment and immobilization of toxic, hazardous and radioactive wastes, advanced structural tooling and refractory ceramics, and fire resistant composites used in buildings, etc... Power station fly ash is the by-product of the coal firing energy production which is generated in a huge amount worldwide – only in China and India about 300 million tons per year. This paper is focused on the utilization of deposited Hungarian fly ash as a main component of geopolymer; furthermore perlite dust and ground glass waste are used as raw materials during the experiments. After determination of the material properties such as particle size distribution, moisture content, real and bulk density and specific surface area, we focused on the manufacture of geopolymer. For improving the activity of raw materials mechanical activation was performed by laboratory scale ball mill. Then test specimen was produced using a suitable treatment process and uni-axial compressive strength was measured after 7 days. It was concluded that it is possible to produce geopolymer (with proper strength) from deposited fly ash mixed with other waste materials. The strength of specimen strongly depends on the preparation method. The quality of the product can be controlled by the mechanical activation.

BEVEZETÉS

A geopolimerek újfajta, szervesen polimer szerkezetű anyagok, melyek agyagásványok (alumino-szilikát-oxidok) és alkáli-szilikátok lúgos közegben végbemenő reakciójával állíthatók elő. A geopolimerek szerkezetüket tekintve poli-szilátok, egyszerűbben fogalmazva mesterségesen előállított kőzeteknek tekinthetők. A hagyományos Portland cementétől gyökeresen eltérő szerkezetűknél és kötési mechanizmusuknál fogva a geopolimerek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek: rendkívül jó mechanikai tulajdonságúak, tűz- és hőállóak, kötésük során szinte alig változtatják térfogatukat, formába önthetőek, szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken kötnek és kötési idejük tág határokon belül változtatható. A felsoroltakból eredően az építőipartól a csúcstechnológiai alkalmazásokig nagyon sok területen helyettesíthetik a már ismert szerkezeti anyagokat.

Az előállításukhoz szükséges energia jóval kisebb, mint amit a hagyományos kerámiagyártási technológia igényel, de a modern eljárásoknál is sokkal kedvezőbbek az energiefelhasználási viszonyok a geopolimerek előállítása során. A technológia fő előnye, hogy a hagyományos portlandcement előállításakor keletkezett CO₂ csupán 10...20 %-a keletkezik.

A geopolimerek viszonylag egyszerű, energiahatékony, környezetbarát előállításuknak és kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően alternatív alapanyagot jelentenek a magas- és mélyépítőipar számos területén, úgymint tűzálló kerámiák, kompozitok, veszélyes- és radioaktív hulladékok immobilizálásának mátrixa, monolitok prekuzora (elővegyület) stb... A geopolimer szintéziséhez nyersanyagul szolgálhat nagyszámú természetes és iparilag előállított alumínoszilikát alapanyag. Manapság egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak erőműi pernyét a geopolimer készítéséhez a könnyű hozzáférhetőségének, jó bedolgozhatóságának és az ebből készült végtermékek kedvező tulajdonságainak köszönhetően. További nyersanyag lehet a granulált kohósalak, az üveghulladék, a vörösiszap vagy az építési hulladék.

Többek között az alábbi végtermékek állíthatók elő:

- Falazó és szigetelő téglák.
- Önthető út és járdarétegek.
- Vízáró rétegek.
- Járólapok.
- Geopolimer cement.
- Tetőfedésre alkalmas üvegszálalás kompozit anyagok.
- Tűz- és hőálló bevonatok.
- Csövek és idomok.
- Csempék, homlokzati díszek, finomkerámiai termékek.
- Napkollektorokban felhasználható szerkezeti anyagok.

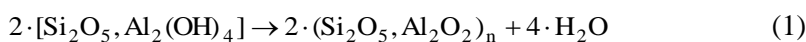
Az így előállított építőanyag alacsony energiaszükségleténél fogva nem csak primer ásványkincseink megőrzését teszi lehetővé, hanem az ipari hulladékok ártalmatlanítással egybekötött hasznosítását is megvalósítja, amelynek végeredménye egy gazdaságilag értékes építőipari végtermék lesz (pl.: építő- és burkolóelem, cement). Kísérleteink során széneróműből származó barnaszén deponált pernyéje képezte az előállított geopolimerek alapanyagát.

1972-ben Davidovits nevezte geopolimereknek a háromdimenziós alumíniumszilikátokat, melyek alacsony hőmérsékleten és nyomáson képződnek a természetes alumíniumszilikátokból [1].

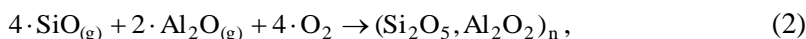
A szialát (Szilícium-Oxo-Aluminát) háló SiO_4 és AlO_4 tetraéderek felváltva történő összekapcsolódásából jön létre azáltal, hogy a tetraéderek minden oxigénatomot megosztanak. Pozitív ionok jelenlétére van szükség a szerkezeti üregekben/lyukakban, úgymint Na^+ , K^+ és Ca^{2+} , hogy az Al^{3+} okozta negatív töltéstöbbletet kiegyenlítsék. A poliszialátok lánc és gyűrű (alakú) polimerek, amelyekben a Si^{4+} és az Al^{3+} 4-es koordinációs számmal szerepel, ugyanis 4 irányban veszik körül őket oxigén atomok. A poliszialátok az alábbi képlettel jellemezhetők $M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ahol „z” 1,2,3; „M” egy egyértékű kation, mint K^+ vagy Na^+ és „n” a polikondenzációs fok [2].

A geopolimerizáció során először összekeverjük az alumíniumszilikát port a lúgoldattal, ami által egy paszta keletkezik, ez a paszta pedig gyorsan átalakul kemény (szilárd) geopolimerré. Éppen ezért nincs elegendő idő, sem hely ahhoz, hogy a gélünkből vagy pasztánkból egy jól kristályosodott szerkezetű anyag jöjjön létre [3].

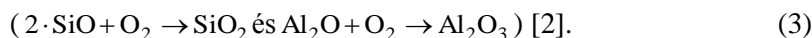
A geopolimerizáció egy exoterm folyamat, amelynek során az oligomerek (dimerek és trimerek) összekapcsolódásával építik fel a három dimenziós makromolekula szerkezetet [2]. Egy a számos szilárduló mechanizmusból az, amikor az alumino-szilikát oxidok alkáli fémekkel és alkáli poliszilikátokkal lépnek kémiai reakcióba létrehozva a polimer Si-O-Al kötéseket. Ezek az alábbi képlettel jellemezhetők: $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$. A reakció az alumino-szilikát hidroxidok $[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4]$ kalcinációja által megy végbe a reakcióegyenlet szerint:



vagy SiO és Al_2O gőzök kondenzációja által:



amely kondenzált szilika párát és korundot hoz létre

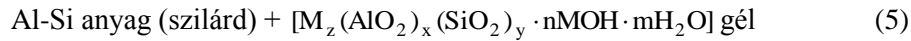


A geopolimerizáció alaplépései magukba foglalják a szilárd alumino-szilikát oxidok oldódását az MOH oldatban (M: alkáli fém), a feloldott Si, ill. Al komplexek diffúzióját vagy transzportját a szemcsefelülettől a szemcsék közti térbe, végül a polimerizáció és a mellette adagolt szilikát oldat és Al és Si komplexek

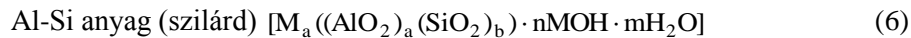
által létrehozott gél fázis szilárdulását [4]. A következő reakcióminták Xu és Van Deventer [5] javaslata alapján írhatóak fel, miszerint a polikondenzáció az ásványok geopolimerizációja közben játszódik le.



↓



↓



Az (4)-es és (5)-es reakcióban felhasznált Al-Si anyag mennyisége függ a szemcsemérettől, az Al-Si anyag oldódásának mértékétől és a lúgoldat koncentrációjától. Az $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ gél kialakulása elsődlegesen az alumino-szilikát anyag oldódásának mértékétől függ, amíg a geopolimerek amorf szerkezete a (3)-as reakció szerint jön létre. Az alumino-szilikát oldat folytonos gélle történő formálódásához szükséges időt a nyersanyag előkészítésének körülményei fogják meghatározni [6].

A kiindulási anyagok oldódása a legfőbb lépés, amelynek kettős szerepe van. Egyrészt a képződő poliszilát vegyületek felszabadulnak a kiindulási anyagokból hasonló módon, mint a zeolitok képződésénél [7], másrészt az oldódás aktiválja a felületet és beindítja a kötési reakciókat, jelentősen hozzájárulva a szerkezet végső szilárdságához. Az oldódási lépés mértéke a geopolimerizációban még nem teljesen ismert, míg más összetevők részleges vagy nem oldódása további vizsgálatokat igényel.

MINTAANYAG

A kísérletek fő alapanyaga a berentei széntüzelésű erömű pernyehányójáról származó deponált savanyú pernye volt. Ezen túlmenően öblösüveg őrleményt és a perlit előkészítése során keletkező gyakorlatilag meddőnek számító finom frakciót használtunk fel.

A geopolimer gyártása előtt meghatároztuk a kiindulási alapanyagok fő eljárás-technikai alaptulajdonságait, úgymint szemcseméret eloszlás, valódi sűrűség és nedvességtartalom. Ezen tulajdonságok számszerűen az alábbiak szerint alakultak.

A sűrűségmérés eredményei: $\rho_{\text{pernye}} = 1960 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{üveg}} = 2500 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{perlit}} = 2370 \text{ kg/m}^3$

A száraz tömegre vonatkozó nedvességtartalom értékek a következők voltak: $n_{\text{nyers pernye}}=21,63 \%$; $n_{\text{üvegörlemény}}=0,1 \%$; $n_{\text{perlit finom frakció}}=0,33 \%$.

1. táblázat: Az alap- és adalékanyagok jellegzetes szemcseméret értékei és fajlagos felületei

Anyagtulajdonságok	Nyers pernye	20 percig őrölt pernye	30 percig őrölt pernye	Perlit finom frakció	Üvegörlemény
$x_{10}(\mu\text{m})$	10,84	2,64	2,21	12,04	4,92
$x_{50}(\mu\text{m})$	79,00	21,63	17,84	52,84	43,66
$x_{90}(\mu\text{m})$	382,97	83,45	79,79	117,20	164,61
Fajlagos felület (cm^2/g)	1685,82	6005,62	6735,17	1977,58	2154,82

KÍSÉRLETEK

A laboratóriumi kísérletek elsődleges célja geopolimer próbatestek gyártása az előzőleg golyósmalomban mechanikailag aktivált pernyét és más hulladékokat (üveg, perlit) felhasználva, és meghatározni azok nyomószilárdságát. Nyers (kezeletlen), 20 és 30 percig őrölt pernyét használtunk a kísérletek során. Az üveghulladék és perlit por szilárdságot befolyásoló hatásának megállapítása érdekében a szilárd anyag rész 5-10-20 százalékában kerültek bekeverésre a 20 percig őrölt pernye mellé. Aktiválószerként timföldgyártási retúrlúgot (NaOH oldatot) használtunk. A pernye és egyéb adalékanyagok alkotta szilárd fázishoz NaOH oldatot adagoltunk, aminek arányát úgy választottuk meg, hogy a szilárd anyag tömege kétszerese legyen az aktiváló oldat tömegének. A kimért pernyéhez (és esetleges adalékanyagokhoz) lassan öntöttük hozzá az NaOH oldatot, miközben keverést végeztük keverőkanállal.

A keverési idő 5 perc volt. Fontos, hogy homogén masszát kapjunk, a minták anyagi és szilárdsági tulajdonságaiban bekövetkező térbeli egyenlőtlenségek elkerülése érdekében. A keverést követi az anyag sablonba történő döngölése, amelyet manuálisan valósítottunk meg úgy, hogy minden próbatestnél azonos tömörséget hozunk létre.



1. ábra: Geopolimer próbatetek

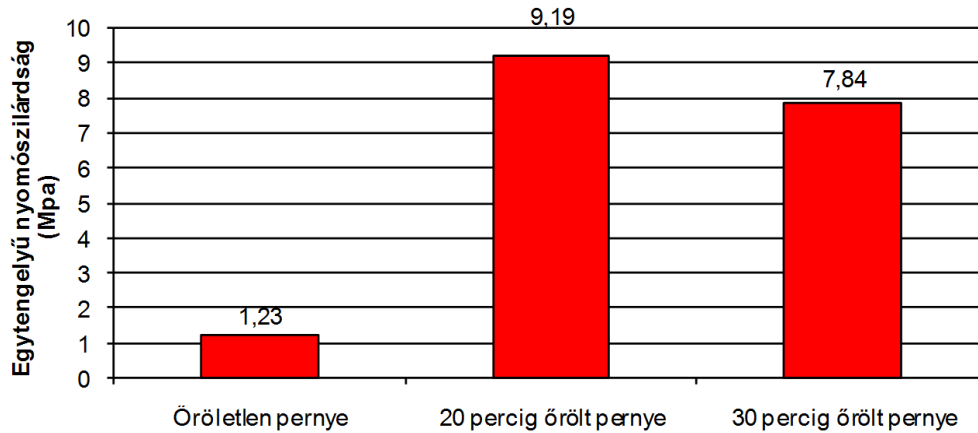
A sablonban tartási idő általában 4 óra volt. A sablonból való kivételt követően pihentettük (12 h) a próbateteket, majd 4 órás 150 °C-os hőmérsékleten való hőkezelés következett, ami után a próbateteket szobahőmérsékleten hagytuk kihűlni. Minden keverékből 3 db próbatetet készítettünk.

EREDMÉNYEK

A kész hőkezelt testek szilárdsági vizsgálatát a Miskolci Egyetem Bányászati és Geotechnikai Intézeti Tanszék laboratóriumában végezték el.

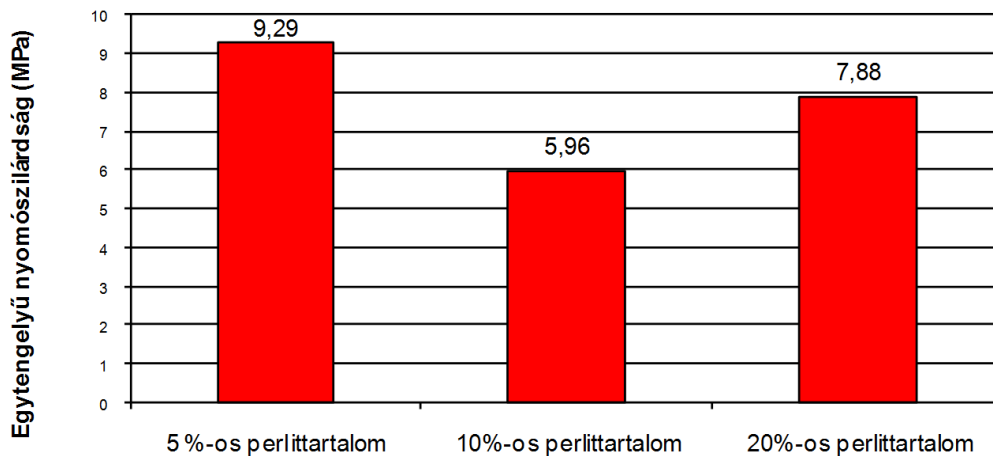
Az összes test átlagos egytengelyű nyomószilárdsága 6,87 MPa. Ehhez képest a nyers pernye alapanyagú minta 1,23 MPa-os értéke messze alulmarad az átlagtól. Azonban, amint az a diagram (2. ábra) alapján is megfigyelhető a mechanikai aktiválás pozitívan befolyásolja a geopolimerek szilárdságát. Legjobb eredményt a 20 percig tartó golyósmalmi őrléssel értünk el, ami már meghaladja az átlagot (33,7%-kal).

Az adalékanyagok is befolyásolják a szilárdsági paramétereket. A perlit-tartalom növekedésének függvényében a kapott értékek csökkenése tapasztalható (3. ábra), amelyek a 10 %-os mintát kivéve még így is meghaladják a 6,87 MPa-os átlagot.



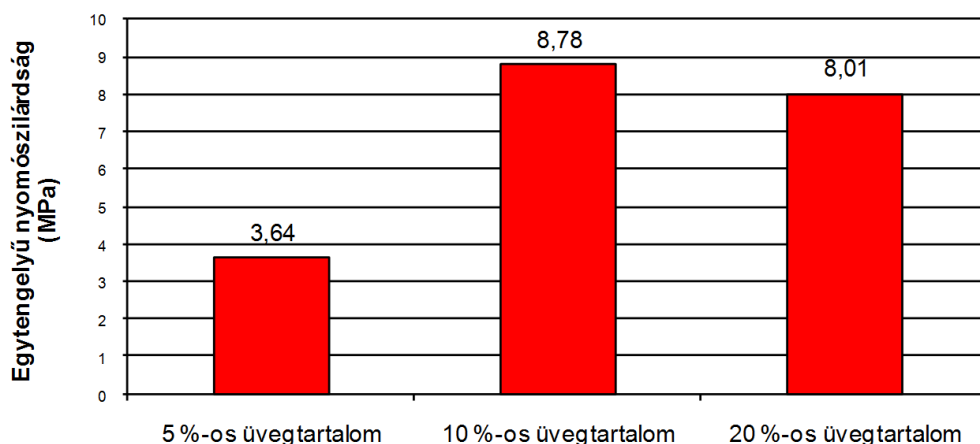
2. ábra: Az alapanyagok örlési idejének hatása a testek egytengelyű nyomószilárdságára

Az 5 %-ban történő pernyehelyettesítés nem eredményezett jelentős változást, de a 10 %-os esetben már jelentős (kb. 56%-os) nyomószilárdság-csökkenés volt tapasztalható, majd a perlit : pernye arány növekedésével ismét nőtt a nyomószilárdság.



3. ábra: A próbatestek egytengelyű nyomószilárdságának változása az alapanyag perlit-tartalmának függvényében

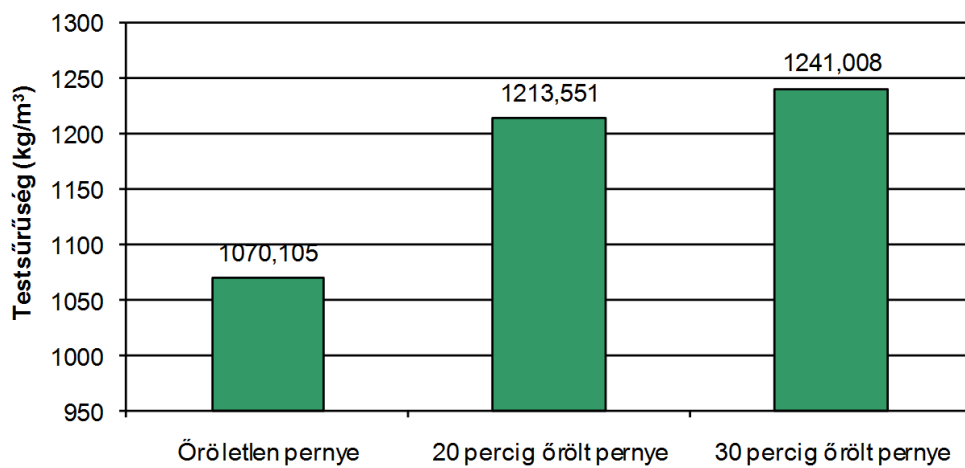
Az üveg adagolása először károsan befolyásolta a testek szilárdságát (4.ábra), majd az szilárd részhányadban betöltött mennyiségének növekedésével a mért érték is emelkedett, jobban a 10 %-ban történő bekeverés esetében (41%-kal az 5 %-os üvegtartalmúhoz képest), de még így sem érte el az adalékanyag mentes 20 perces pernye alapanyagú próbatestek átlagos egytengelyű nyomószilárdságát.



4. ábra: A próbatestek egytengelyű nyomószilárdságának változása az alapanyag üvegtartalmának függvényében

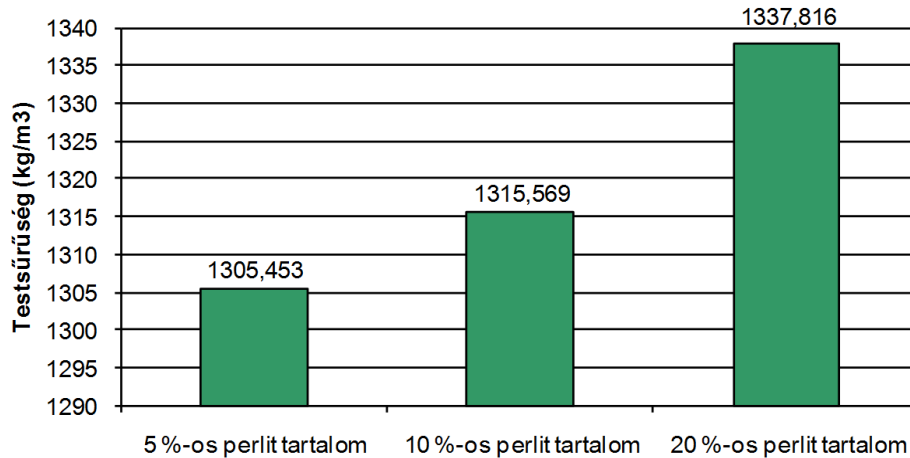
Az összes próbatest átlagos testsűrűsége $1258,64 \text{ kg/m}^3$. A kizárólag pernyéből készült minták átlagsűrűsége ennél kisebb, közülük a legkompaktabbak a 30 perces őrlési idejű pernye alapanyagúak. Az 5. ábra alapján jól látszik, hogy a szemcseméret csökkentése tömörebb geopolimer szerkezetet eredményez. Azonban az is megállapítható, hogy míg a nyerspernye alapanyagú geopolimerekhez képest jelentős azon próbatestek sűrűség növekedése, amelyek a 20 percig golyósmalmi őrléssel előkészített pernyéből készültek (13,4%), addig a 30 perces őrlés már nem eredményezett nagy mértékű tömörödést (2,2%).

A perlit hozzáadása egyértelműen sűrűség-növekedéssel jár (6. ábra), amit a perlit alapanyag nagyobb sűrűségének tulajdonítunk, az adagolás növekedésével, pedig egyre nagyobb értékeket kapunk.



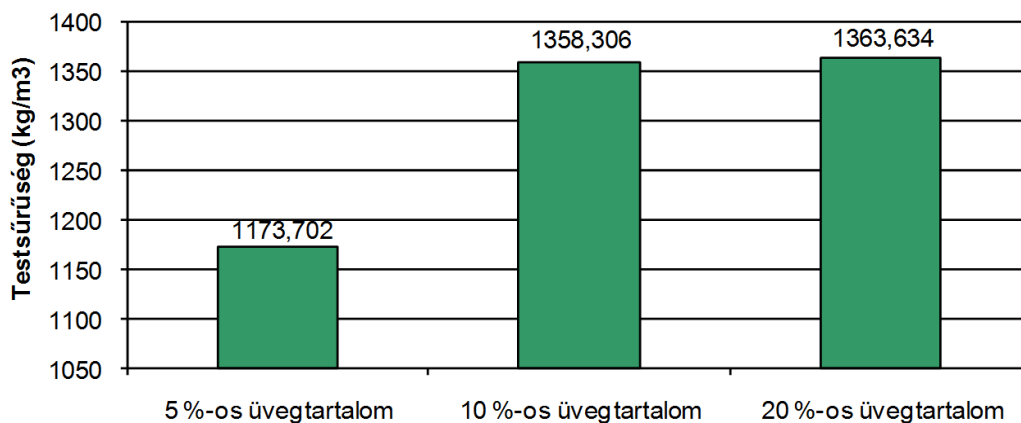
5. ábra: A próbatestek testsűrűségének változása a pernye őrlési idejének függvényében

A nyerspernye alapanyagú testekhez képest 25 %-os a testsűrűség növekedése a 20 %-os perlittartalmú geopolimerek esetében.



6. ábra: A 20 percig őrölt pernye+perlit alapanyagú próbatetek testsűrűségének változása a perlit-tartalom függvényében

Az üvegörlemény hozzáadása is sűrűsénövekedéssel jár (7. ábra), aminek mértéke nagyobb, mint a perlitnél tapasztalt (27%-al nagyobb a 20 %-os üvegtartalmú geopolimerek testsűrűsége a nyers pernye alapanyagúakhoz képest), ugyanis az üvegörlemény sűrűsége meghaladja a perlit finom frakció sűrűségét. Az is megállapítható, hogy 10 % feletti üvegörlemény adagolása után már nem kapunk sokkal kompaktabb próbatestet (1,69%-os csupán a növekedés mértéke).



7. ábra: A 20 percig őrölt pernye+üvegörlemény alapanyagú próbatetek testsűrűségének változása az üvegtartalom függvényében

Megállapíthatjuk, hogy a tömörebb szerkezet nagyobb szilárdságú geopolimert eredményez. Elsősorban ez is az adalékanyagtól mentes testekre vonatkozik, de bizonyos mértékben az üvegőrleménnyel dúsítottaknál is megfigyelhető.

KONKLÚZIÓK

A kísérleti vizsgálatok eredményei alapján a következő megállapításokat tesszük:

- A legfontosabb következtetés az, hogy a vizsgálatba vont deponált pernye minta alkalmas geopolimer gyártására a felhasznált alkáli aktiválószer hozzáadásával.
- Az őrlés kedvezően befolyásolja a geopolimerizációs folyamatot, ugyanis sokkal szilárdabb volt az a mintatest, amelynek alapanyaga előzetesen őrlött pernye volt.
- Az őrlési időt a pernye esetében 20 percre érdemes választani, ami nagyobb hatékonysága mellett energia-megtakarítást is eredményez.
- Az őrlési idő növekedése a testsűrűség növekedését idézi elő, ami tömörebb mikroszerkezetet eredményez, így nagyobb lesz a mechanikai szilárdság is.
- Az adalékanyagtól mentes próbatestek esetében a testsűrűség és az egytengelyű nyomószilárdság nagysága között egyenes arányosság van.
- A geopolimerizációs folyamat nem jár jelentős térfogatváltozással, ezért repedések keletkezésére is kevés az esély.
- A jövőben érdemes lehet a perlit finomőrleményt is mechanikailag aktiválni, továbbá az üvegőrlemény őrlési idejét növelni.
- Az elkövetkezendő kísérletekben valószínűleg kedvezőbb szilárdságot érhetünk el a geopolimereknél, ha növeljük a hőkezelés után eltelt időt (vagyis a vizsgálati kort), ami a mi esetünkben 7 nap volt.
- Érdemes lehet továbbá a hőkezelés során alkalmazott hőmérséklet emelése, természetesen csak abban a tartományban, amiben még a gyártás folyamatának gazdaságossága megőrzi a hagyományos és modern technológiákhoz képest nagy előnyét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Debreczeni Ákos egyetemi docensnek (Miskolci Egyetem Bányászati és Geotechnikai Intézeti Tanszék) az egytengelyű nyomószilárdság meghatározásában nyújtott segítségéért.

A cikk a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOM

- [1] Davidovits, J., 1988a. Soft Mineralogy and Geopolymers. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 19–23.
- [2] Davidovits, J., 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 25–48.
- [3] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000a. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59 (3), 247–266.
- [4] Xu, H., 2001. Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia
- [5] Van Deventer, J.S.J., 2000. The conversion of mineral waste to modern materials using geopolymerisation. In: Griffiths, P., Spry, A. (Eds.), Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 11–13 September, pp. 33–41.
- [6] Phair, J.W., 2001. Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- [7] Grutzeck, M.W., Siemer, D.D., 1997. Zeolites synthesised from class F fly ash and sodium aluminate slurry. *Journal of American Ceramic Society* 80 (9), 2449–2458.