

Meddő? Hulladék? NEM! HASZONANYAG! 2017 (Szerk: Török Á., Puzder T. & Görög P.)

## Szilikát-tartalmú hulladékok együttes hasznosítása

### Combined utilization of various silicate bearing wastes

Mucsi Gábor

Miskolci Egyetem, [ejtmucsi@uni-miskolc.hu](mailto:ejtmucsi@uni-miskolc.hu)

Szabó Roland

Miskolci Egyetem, [ejtszabor@uni-miskolc.hu](mailto:ejtszabor@uni-miskolc.hu)

Kristály Ferenc

Miskolci Egyetem, [askkf@uni-miskolc.hu](mailto:askkf@uni-miskolc.hu)

Gombkötő Imre

Miskolci Egyetem, [ejtimreg@uni-miskolc.hu](mailto:ejtimreg@uni-miskolc.hu)

*Kulcsszavak:* hulladék, pernye, őrlés, geopolimer, anyagszerkezet.

**ÖSSZEFOGLALÁS:** Jelen tanulmány a Föld legnagyobb mennyiségben keletkező ipari hulladékainak jellemzőit és egy hasznosítási lehetőséget ismertet hazai és nemzetközi kutatások eredményein keresztül, nevezetesen erőműi pernye és acélgyártási salakra fókuszálva. A kutatási eredmények azt mutatják, hogy a megfelelő előkészítést alkalmazva és a körülményeket optimalva a nyers alapanyagok eljárás technikai jellemzőinek (szemcseméret eloszlás, fajlagos felület) megváltoztatásával a geopolimer termékek fizikai és mechanikai tulajdonságai (szilárdság, tömörség) javíthatók. Kutatásaink ugyanis kimutatták, hogy a kémiai aktiválás mellett a mechanikai aktiválás is egy igen hatékony eszköz a tulajdonságok szabályozására. Ez azonban megváltoztatja nemcsak a termék fizikai, mechanikai, hanem a szerkezeti, ásványtani jellemzőit is, ezért ezen jellemzők meghatározása is kiemelten fontos feladat többek között a fagyállóság szempontjából.

**ABSTRACT:** Present study deals with the properties and combined utilization technologies of two major industrial waste materials through national and international project results carried out recently, namely focusing on coal fired power station fly ash and steel slag. The research results have shown that the geopolymer products physical and mechanical characteristics (compressive strength, compactness) can be tailored by applying and optimizing the appropriate preparation technology, through improving the process engineering properties (particle size distribution, specific surface area) of the raw material. Our research achievements revealed that beside the chemical activation the product properties can be tailored by mechanical activation as well very efficiently. However, it leads to the modification of the structural and also mineralogical composition beside the physical and mechanical properties, therefore, the determination of the above properties is of great importance, for example from the point of view of freeze-thaw resistance.

*keywords:* waste, fly ash, grinding, geopolymer, material structure.

## 1 BEVEZETÉS

A Föld egyre gyarapodó lakosságának folyamatosan növekvő energiaigénye hatására egyre több energetikai hulladék keletkezik a szilárd tüzelésű erőművekben, javarészt erőműi pernye és salak, valamint füstgáz kéntelenítési gipsz. Egyes források szerint ezek évente keletkező mennyisége eléri a 800 millió tonnát Világviszonylatban. Ez a várható növekvő tendencia annak ellenére, hogy ugyanakkor a megújuló energiák aránya növekszik a vezető gazdasági országok energiamixében (BP Energy Review, 2013). Mindehhez párosulnak az acél és vasgyártási salakok, továbbá a bányászati meddők. E három hulladéktípus az ipari hulladékok jelentős hányadát reprezentálja nemcsak a fejlődő, hanem a fejlett országokban egyaránt. Jó példát szolgáltat erre Európában Lengyelország és Csehország, ahol a szén

alapú energiatermelés aránya eléri a 85 ill. 60 %-ot. De a zöld energiatermelésről ismert Németországban is az energia kb. 35 %-a szén elégetéséből származik. Ennek a világméretű problémának a megoldására az Európai Unió direktívái arra sarkalják a tudósokat, hogy 2050-ig új technológiákat és ezáltal nagy hozzáadott értékű termékeket fejlesszenek ki a fenti melléktermékből, hulladékból. Ez utóbbi kérdést, hogy mi minősül mellékterméknek és mi hulladéknak, azonban minden tagország sajátosan értelmezte. Hazánkban fontos változást jelentett a 2012-ben megjelent új hulladéktörvény (2012. évi CLXXXV. törvény a hulladékról), amely definiálja a különbséget a két fogalom között a (6. Melléktermék) 8. §-ban. Ennek ellenére az elmúlt években sem tapasztaltuk sajnos az ipari hulladékok hasznosítási arányának emelkedését. Mindennek oka a technológiai fejlesztésekre vezethető vissza. Amíg hazánk az 1960-as években élenjáró kutatás-fejlesztési-innovációs tevékenységet folytatott a hulladékok építőipari hasznosítása területén (német mérnökök követték figyelemmel a magyarországi projekteket), addig mára egy csekély mértékben kutató területről beszélünk. Történik mindez annak ellenére, hogy a fenntartható természeti erőforrás gazdálkodás, amely magába foglalja a hulladék hasznosítást, bekerült az S3 Stratégia kiemelt pontjai közé.

A fenntartható környezet-fenntartható nyersanyag gazdálkodás, mint Nemzeti Intelligens Szakosodási Stratégiai (S3) irányelv szervesen kötődik a H2020 Európai Uniói tématerületekhez (éghajlatváltozás, környezetvédelem, erőforrás hatékonyság és nyersanyagok), amelyekhez a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar kutatás-fejlesztési tématerületei szervesen illeszkednek.

Ezen túlmenően regionális vonatkozásban az Észak-magyarországi Régió középtávú, 2014-2020 időszakra vonatkozó jövőképe (ÉM-S3) az alábbiakban fogalmazható meg: „A régió természeti erőforrásainak magasabb szintű, hatékonyabb, és fenntartható hasznosításával, a tradicionális és az intelligens szakosodás kapcsán kiemelt iparágainak és ágazatainak versenyképességi szempontú fejlesztésével a környezetét meghaladó mértékű ütemben növekszik, tudásteremtő intézményeivel jobban bekapcsolódik az európai munkamegosztásba, húzóágazatait tekintve ismert és elismert innovációs központtá válik.”

A fenntartható nyersanyaggazdálkodás alapját pedig jelentős részben a hulladékok kezelése, a másodnyersanyagok egyre nagyobb arányban történő hasznosítása, termelési folyamatokba történő visszavezetése jelenti. A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kara által vezetett Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodás Kiválósági Központhoz kötődően a Nyersanyaggazdálkodási Tudományos Műhelyben a „Szilikát-tartalmú melléktermékek innovatív alkalmazásának és a feldolgozás eljárásainak, technológiáinak fejlesztése” nevezetű K+F kutatócsoporton belül vizsgáljuk a kérdéskört.

Kutatásaink során felfedeztük, hogy nyersanyagelőkészítési műveletek, technológiák alkalmazásával tudatosan szabályozhatók a termék fő jellemzői. Itt kiemelkedő szerepe van az őrléssel és/vagy osztályozással megvalósított mechanikai aktiválásnak, amely a geopolimer kutatás területén egy perspektivikus alternatíva a nyersanyagok kémiai aktiválása mellett.

A geopolimerek amorf alumino-szilikátok, melyek lúgos közegben (KOH, NaOH) szilícium-dioxid és alumino-szilikát-oxidok között lejátszódó reakció során állíthatók elő szobahőmérsékleten vagy magasabb hőmérsékleten (30-100°C) egyaránt. Ez a reakció egy amorf félig-kristályos háromdimenziós polimer struktúrát eredményez, mely Si-O-Al kötésekből áll (Davidovits 1994, 2011).

Minden olyan elsődleges vagy másodlagos nyersanyag alkalmas geopolimer gyártására, amely szilícium-dioxid és alumínium-oxid fázisokat tartalmaz, mint pl. a természetes kőzetek vagy ipari melléktermékek: eröműi pernye, salak és vörösiszap (Davidovits 1994, 2011; Komintsas et al. 2007; Mucsi et al. 2012).

A geopolimerek jó fizikai-kémiai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, többek között alacsony sűrűség, mikro- vagy nanoporozitás, csekély zsugorodás, magas szilárdság, hőstabilitás, nagy felületi keménység, tűz és kémiai ellenálló képesség jellemzi (Barbosa és McKenzie, 2003; Barbosa et al. 1999; Panias et al. 2007). Az eröműi pernye a geopolimerek potenciális nyersanyaga lehet, a bennük lévő SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mint fő alkotórészek jelenlétének köszönhetően (Davidovits 2011). Korlátozó tényező a pernye használatát illetően, annak alacsony reaktivitása, mely hátráltatja (lassítja) a geopolimerizációt. A pernye reakcióképessége függ annak szemcseméret-eloszlásától, fajlagos felületétől, ásványos fázisoktól és az amorf fázisok mértékétől is (Kumar és Kumar 2011; Kumar et al. 2007; Kumar et al. 2007).

A hőmérséklet emelkedésének reakciógyorsító hatása van, továbbá Palomo et al. szerint (1999) a hőmérséklet növelése a mechanikai szilárdságban javulást eredményez. Chindraprasirt et al. (2007) kimutatták, hogy amikor a hőkezelési hőmérséklet magas, a minta nedvességtartalmának jelentős csökkenése figyelhető meg. A magas szilárdság elérése érdekében azonban a geopolimerizációs reakció nedvesség jelenlétét igényli.

Jelen cikk témája a hőkezelési hőmérséklet és a formában tartás hatásának vizsgálata egy lignit pernye alapú geopolimer nyomószilárdság és testsűrűség változására.

## 2 ANYAGOK, MÓDSZEREK, KÍSÉRLETEK

### 2.1 Anyagjellemzők és módszerek

A lignit típusú pernye a magyarországi Visontán található Mátrai Hőerőműből származott, mely a geopolimer fő alapanyagát képezte. A pernye nedvességtartalmának (0,27 m%) meghatározása szárítószekrényben 105°C-on tömegállandóságig való szárítással történt. A pernye mechanikai aktiválását laboratóriumi golyósmalomban végeztük. A pernye eredeti halmazsűrűsége 0,73 g/cm<sup>3</sup> volt, melyet ismert térfogatú edény segítségével határoztunk meg.

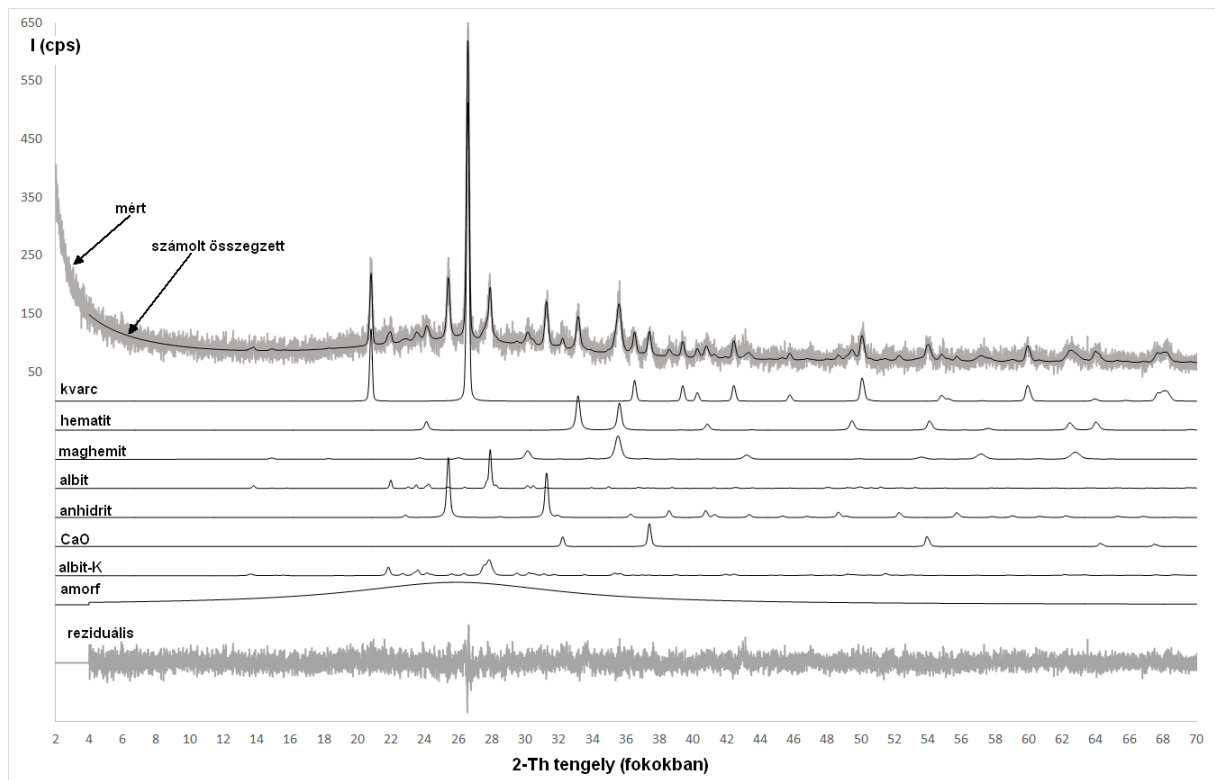


**1. ábra.** A vizsgált pernye mintakisebbitése negyedelő kereszttel (Sample splitting of the studied fly ash)

A pernyeőrlemények szemcseméret-eloszlását Horiba LA950 V2 típusú lézeres szemcseméret elemzővel vizsgáltuk, a fajlagos felület értéket szoftver által az eloszlás adatból határoztuk meg. Az ásványtani összetételt röntgen-pordiffrakcióval (Bruker D8 Advance, Cu K-alfa sugárzás, Göbel tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometria, Vantec-1 helyzetérzékelő detektor, NIST 1976 korund és SRM640d Si kalibrációs standardok) végeztük, a mennyiségi kiértékelést Rietveld illesztéssel oldottuk meg, a TOPAS4 szoftverben (kristályos alkotók szerkezete az ICSD adatbázisból). Az amorf anyag tartalmát egy korábban kísérletileg igazolt módszerrel számoltuk (Mádai et al 2015)

**1. táblázat.** Erőműi pernye ásványtani összetétele (*Mineralogical composition of the fly ash*)

Mátrai erőműi pernye	
ásvány neve	[m/m %]
kvarc SiO <sub>2</sub>	20,34
maghemit $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,22
hematit $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,91
anhidrit CaSO <sub>4</sub>	7,08
albit NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4,71
albit-K (Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5,58
CaO	1,61
amorf (szilikátüveg)	52,5



**2. ábra.** Erőműi pernye röntgen-pordiffrakciós eredményének Rietveld illesztéses kiértékelése (Rietveld refinement evaluation of the powder X-ray diffraction results)

A mintában az infra-aktív rezgéseinek vizsgálatára JASCO FT-IR 4200 Fourier transzformációs infravörös spektrométert használtunk, reflexiós módban gyémánt ATR feltétellel (gyémánt, PRO470-H). Minden egyes minta esetében 3 spektrum készült, melyet átlagoltunk.

A geopolimer beton adalékanyagaként andezit (Colas Északkő Kft, Tállya) és kohászati konverter salak (ISD Dunaferr Zrt, Dunaújváros) szolgált. Az andezit esetében 0/4; 4/8; 8/11 és 11/22,4 mm szemcseosztályú frakciót, míg a kohászati salak esetében 5/12 és 12/20 mm szemcseosztályú frakciókat használtunk.

Az anyagvizsgálati eredmények szerint egy savanyú > intermedier jellegű anyaggal van dolgunk, jelentős alkáli szilikátüveg tartalommal, eleve alacsony szemcseméret tartománnyal, amely tovább csökkenthető, miközben az üveg szemcsék széttörése töltött, kémiaileg aktív felületeket eredményez.

## 2.2 Kísérletek

### *Kötőanyag fejlesztés*

A kísérletek során először egy megfelelő, a beton kötőanyagául szolgáló keverék kifejlesztését végeztük el. A geopolimer kötőanyag fejlesztésénél a méréseket szisztematikusan végeztük. Először a pernyefinomság hatását vizsgáltuk. Ezt követően tanulmányoztuk a NaOH oldat koncentrációjának hatását két különböző kezelési hőmérsékleten (60 és 90 °C) majd egy optimális NaOH koncentrációnál az aktiváló oldatot alkotó NaOH/vízüveg (Betol SB) arányát három különböző hőmérsékletű (30; 60 és 90 °C) hőkezelés során.

A geopolimerek előállítását az alábbiak szerint történt. Első lépésként, a nyers pernyét golyósmalomban különböző ideig (5; 10; 20; 30; 60 perc) őröltük, mechanikailag aktiváltuk. Ezután az őrölt pernyét az aktiváló oldattal (6 M-os NaOH oldat) összekevertük (aktiváló oldat/ pernye arány: L/S=0,67). A keveréket kiolajozott hengeres formákba (Ø35 mm) töltöttük, 1 percig vibrációs asztalon tömörítettük, majd légmentesen lezártuk azokat. A tömörített pasztát 24 órán keresztül szobahőmérsékleten (20 °C-on), levegőtől elszigetelt körülmények között tároltuk. A megszilárdult mintatesteket a fentebb említett szisztematikus mérési sorozatnak megfelelően különböző hőmérsékleten (30, 60 és 90 °C) 6 órán keresztül hőkezeltük. Hőkezelés után a mintatesteket környezeti hőmérsékletre visszahűtöttük és 7 napos korban egytengelyű nyomószilárdsági vizsgálatnak vetettük alá. A diagramokon feltüntetett szilárdsági és testsűrűség eredmények minden esetben 5-5 db próbatest átlagolt értékéből adódtak.

## Geopolimer beton fejlesztés

A geopolimer beton előállítását az optimális kötőanyag összetétel és hőkezelési paraméterek ismeretében végeztük. Első lépésként az őrölt pernyét és az aktiváló oldatot (8 M-os NaOH és Betol SB vízüveg keveréke) kevertük össze, majd az így kapott pasztához adagoltuk az aggregátumot (salak, andezit). A keveréket 100×200 mm hengeres sablonba töltöttük és vibrációs asztalon 2 percig tömörítettük. A tömörített mintákat 24 órán keresztül szobahőmérsékleten érleltük, majd 6 órán keresztül 30 °C-on hőkezeltük. A próbatestek egytengelyű nyomószilárdságát 7 napos korban határoztuk meg (keverékenként 3-3- db próbatest készült).

A kísérletek során vizsgáltuk, hogyan befolyásolja az adalékanyag/kötőanyag arányának változtatása a keverék bedolgozhatóságát valamint a készített próbatestek nyomószilárdságát és testsűrűségét.

Az adalékanyag/kötőanyag arányának hatását két különböző pernye/aktiváló oldat arány (L/S=0,82 és L/S=1) mellett vizsgáltuk. A kísérletek során 85/15; 80/20; 75/25; 70/30 és 65/35 adalékanyag/kötőanyag arányt használtunk. Adalékanyagként 0-22,4 mm andezitet alkalmaztunk, mely 0-4; 4-8; 8-11 és 11-22,4 mm-es frakciók megfelelő arányú keverékéből állt. Optimális adalékanyag/kötőanyag arány meghatározása után az andezit nagy részét (4-22,4 mm közötti szemcsetartományt) kohászati (konverter) salakkal helyettesítettük. A próbatestek nyomószilárdsága mellett vizsgáltuk azok illetve az adalékanyagok fagyállóságát is.

### 3 EREDMÉNYEK

#### 3.1 . Kötőanyag

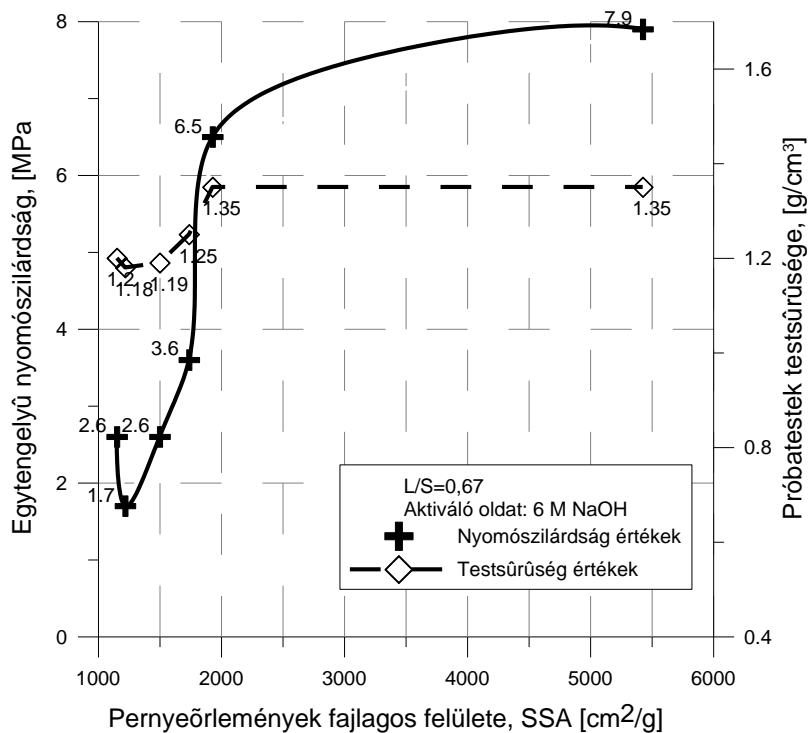
##### *Mechanikai aktiválás hatása*

Korábbi tanulmányunkban leírtak alapján a kötőanyag fejlesztése során először a pernyék mechanikai aktiválásának hatását vizsgáltuk (Mucsi et. al 2014.). A 3. ábra a 60 percig őrölt pernye és 6 M-os NaOH oldat felhasználásával készült próbatestet ábrázol (L/S=0,67).



**3. ábra.** őrölt visontai pernyéből készített próbatest (geopolymer specimen)

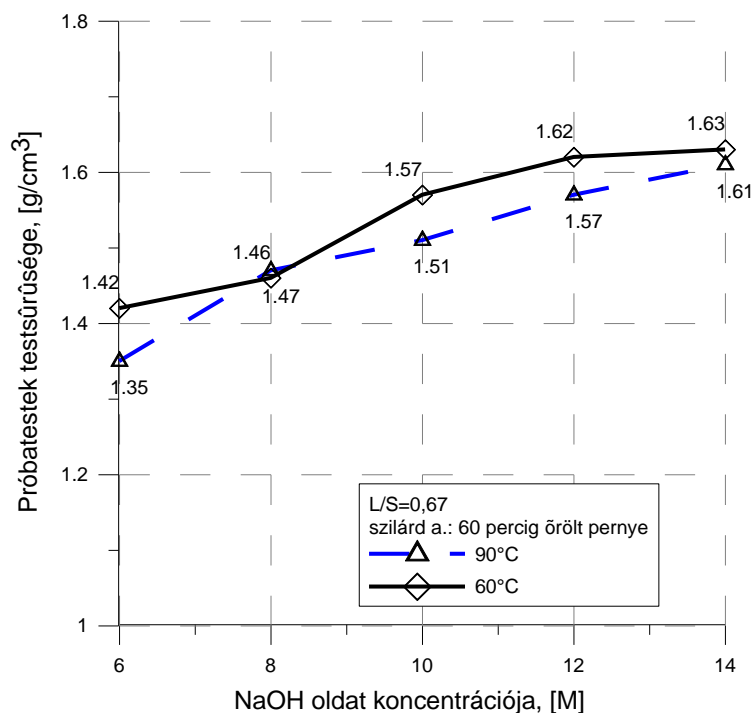
A különböző pernyeőrleményekből készített próbatestek átlagos nyomószilárdságát és testsűrűségét a 4. ábra reprezentálja. Az ábra alapján megállapítható, hogy a 30 és 60 perces őrleményekből készített próbatestek testsűrűsége között nincs lényeges eltérés valamint a 60 percig őrölt pernyéből geopolimerek rendelkeztek a legnagyobb nyomószilárdsággal, így a további vizsgálatot 60 percig őrölt pernyével végeztük.



**4. ábra.** A pernye fajlagos felületének hatás a próbatestek nyomószilárdságára és testsűrűségére (Effect of specific surface area of fly ash on the compressive strength and density of geopolymer)

#### NaOH koncentráció hatása

A pernye mechanikai aktiválása (60 perc) után a NaOH koncentráció hatását vizsgáltuk öt különböző koncentrációjú (6; 8; 10; 12; és 14 M –os) NaOH oldatot felhasználva. A lúgkoncentrációnak a próbatestek nyomószilárdságára és testsűrűségére gyakorolt hatását az 5. és 6. ábrák szemléltetik 60 és 90 °C-os hőkezelést alkalmazva.



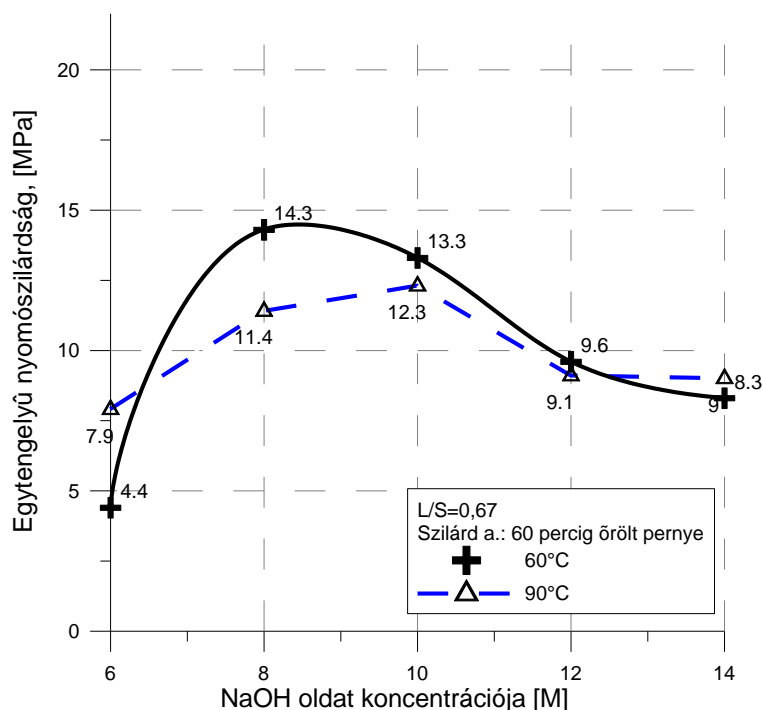
**5. ábra.** A NaOH oldat koncentrációja és a próbatestek testsűrűsége közötti összefüggés (Effect of NaOH concentration on the specimen density of geopolymer)

Az 5. ábra alapján megállapítható, hogy a NaOH koncentrációjának növekedésével növekszik a próbatestek testsűrűsége. Az ábra alapján az is látszik, hogy magasabb hőmérsékleten hőkezelt próbatestek



kisebbséggel rendelkeztek, mint az alacsonyabban hőkezelték, ami a magasabb fokú folyadékveszteséggel hozható összefüggésbe.

A nyomószilárdság értékeit megvizsgálva (6. ábra) megfigyelhetjük, hogy a túl magas lúgkoncentráció (12-14 M) alacsonyabb nyomószilárdságú próbatesteket eredményezett, mint az alacsonyabb koncentráció alkalmazása (8-10 M).



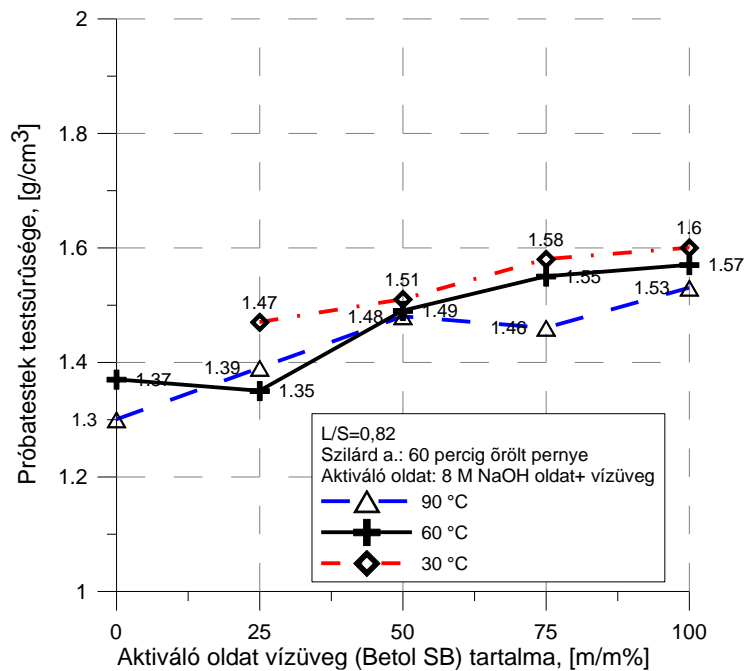
**6. ábra.** A NaOH oldat koncentrációja és a nyomószilárdság közötti összefüggés (Effect of NaOH concentration on the geopolymer strength)

A diagram alapján az is megállapítható, hogy 90°C-os hőkezelés során a 10 M-os NaOH oldat alkalmazásával készítettük a legnagyobb nyomószilárdságú próbatesteket (12,3 MPa), míg a 60°C-on hőkezelt próbatestek esetén az optimális lúgkoncentrációnak a 8 M-os NaOH oldat mutatkozott. Ebben az esetben 14,3 MPa szilárdsággal rendelkező geopolimereket állítottunk elő. A vizsgálat alapján megállapítható, hogy a lúgkoncentráció mellett a kezelési hőmérséklet is befolyásolja a geopolimerek nyomószilárdságát, melyről több tanulmány is beszámolt (Palomo et. al 1999, Chindraprasirt et. al 2007)

#### *Aktiváló oldat vízüvegtartalma*

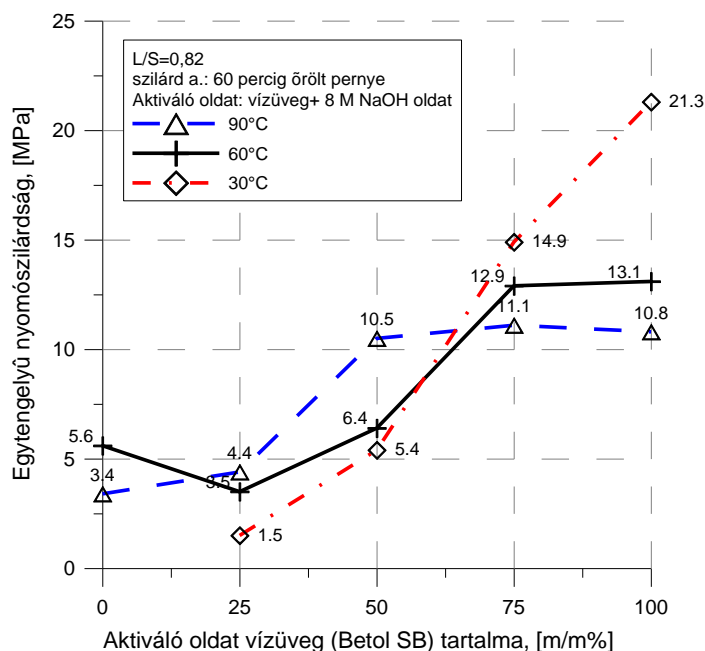
Az optimális lúgkoncentráció meghatározása után az aktiváló oldat vízüvegtartalmának hatását vizsgáltuk. Az aktiváló oldat 25; 50; 75 és 100%-ban tartalmazott vízüveget. A különböző hőmérsékleten kezelt próbatestek testsűrűsége és az aktiváló oldat Betol SB vízüvegtartalma közötti összefüggést az 7. ábra tartalmazza.

A diagram alapján megállapítható, hogy az aktiváló oldat vízüvegtartalmának növelésével a próbatest testsűrűsége növekszik. Kivételt képeznek a 90 °C-on kezelt 75 %-ban vízüveget tartalmazó aktiváló oldat felhasználásával készített próbatestek, ahol a testsűrűségben kismértékű csökkenés figyelhető meg.



**7. ábra.** A testsűrűség és az aktiváló oldat vízűveg tartalma közötti kapcsolat (Relationship between water glass content of activator solution and specimen density)

A nyomószilárdság értékek (8. ábra) alapján is hasonló tendencia tapasztalható. A vízűveg mennyiségének növelése a geopolimerek szilárdságának javulását eredményezte. Az ábrán az is megfigyelhető, hogy a vízűvegtartalom mellett a geopolimer kezelési hőmérséklete is fontos szerepet játszik. A vízűvegtartalom növelésével az alacsonyabb hőmérsékleten kezelt geopolimerek rendelkeztek magasabb szilárdságértékkel. A legnagyobb szilárdságot a 100% vízűvegtartalom és 30 °C-on való hőkezelés eredményezte (21,3 MPa).



**8. ábra.** A nyomószilárdság és az aktiváló oldat vízűveg tartalma közötti összefüggés (Relationship between water glass content of activator solution and compressive strength)



### 3.2 Geopolimer beton

$L/S=1$

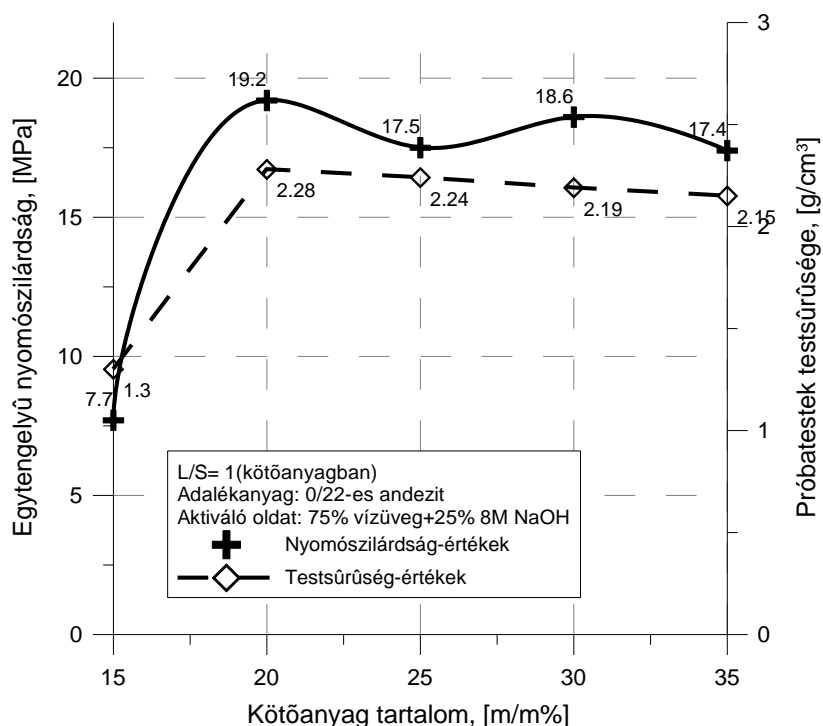
A 9. ábra jól szemlélteti, hogy alacsony (15%) kötőanyag mennyiség nem volt elegendő az aggregátumok közötti póruster kitöltéséhez. Nagyobb kötőanyagtartalom (30%) az aggregátumok közötti teret teljes mértékben kitöltötte, az így kapott geopolimer beton tömött szerkezettel rendelkezett.



**9. ábra.** Geopolimer beton termékek 85/15 (bal oldal) és 70/30-as (jobb oldal) adalékanyag/kötőanyag arányánál ( $L/S=1$  a kötőanyagban) (Geopolymer cast specimens with 85/15 – left – and 70/30 – right – additive/binder ratio,  $L/S=1$  in the binder)

A 10. ábra reprezentálja, hogy a legnagyobb nyomószilárdságot az adalékanyag/kötőanyag 80/20-as aránya mellett mérjünk (19,2 MPa), viszont ennél az arányánál készült keverék nem volt megfelelően folyós és tömörítés során nem minden esetben töltötte ki a formát.

A vizsgálatok során arra a következtetésre jutottunk, hogy a bedolgozhatóság szempontjából legideálisabb keverék a 75/25, illetve a 70/30 adalékanyag/kötőanyag arányánál tapasztalható, valamint a 70/30-as arányánál a 80/20-as arányhoz hasonló nyomószilárdságú próbatest (18,6 MPa) állítható elő.



**10. ábra.** Geopolimer beton nyomószilárdság és testsűrűségének változása a kötőanyag tartalom függvényében ( $L/S=1$ ) (Uniaxial compressive strength and density variation as a function of binder content,  $L/S=1$ )

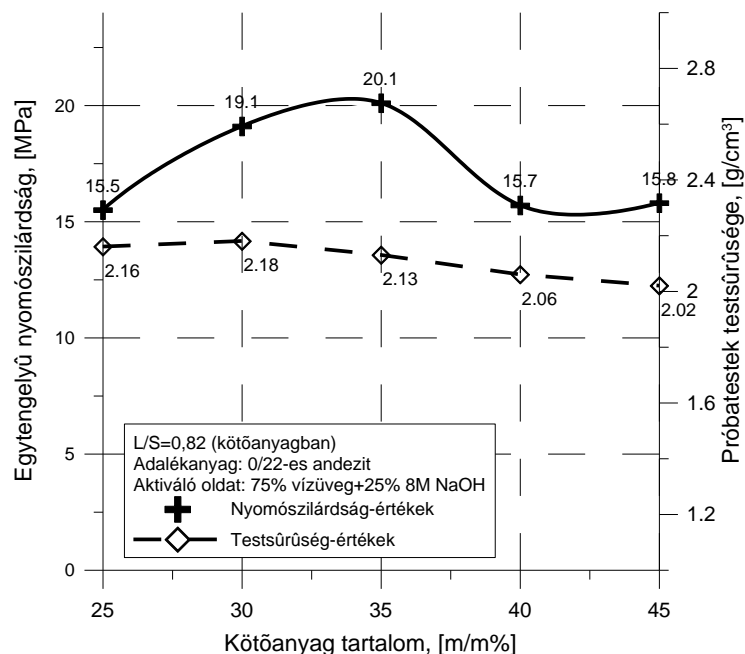
$L/S=0,82$

A 11. ábrán lévő geopolimer beton próbatesteket összehasonlítva a 9. ábrán lévő termékekkel, megfigyelhető, hogy azonos aggregátum/kötőanyag aránynál, de eltérő aktiváló oldat tartalomnál is hasonló megjelenésű geopolimer beton állítható elő.



**11. ábra.** A 70/30-as adalékanyag/kötőanyag arányú geopolimer betonok ( $L/S=0,82$ ) (Geopolymer cast specimens with 70/30 additive/binder ratio,  $L/S=0.82$  in the binder)

A szilárdsági értékeket (12. ábra) megvizsgálva azonban megállapítható, hogy a legnagyobb nyomószilárdsággal rendelkező geopolimer beton (20,1 MPa) 35 % kötőanyagtartalom mellett állítható elő. A próbatestek testsűrűsége a kötőanyag mennyiségének növelésével, csökkent.



**12. ábra.** Geopolimer beton nyomószilárdság és testsűrűségének változása a kötőanyag tartalom függvényében ( $L/S=0,82$ ) (Uniaxial compressive strength and density variation as a function of binder content,  $L/S=0.82$ )

A kötőanyag L/S arányát vizsgálva megállapítható, hogy csökkenő folyadéktartalom nagyobb nyomószilárdságot eredményez, így az alacsonyabb L/S arány kedvező a kötőanyagban. Ugyanakkor alacsonyabb L/S arány mellett nagyobb mennyiségű kötőanyagra van szükség a legnagyobb nyomószilárdság eléréséhez.

A korábban ismertetett ideális aggregátum/kötőanyag arány (70/30) és aktiváló oldat mennyiségének (L/S=1) ismeretében a 4-8; 8-11 és 11-22,4 mm andezit frakciókat kohászati salakkal helyettesítettük. Az előzetes szemcseméret-eloszlás vizsgálatok alapján az andezit 5-12; 12-20 mm-es salak frakciókkal helyettesíthető.

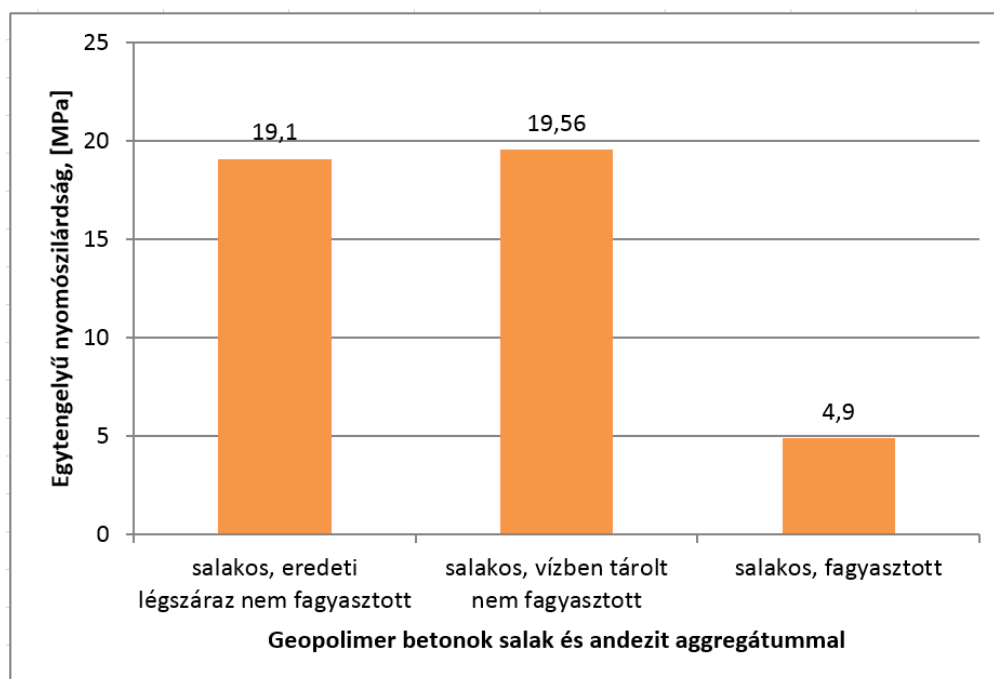
**2. táblázat.** Geopolimer beton nyomószilárdsága különböző adalékanyag használata mellett (Uniaxial strength of geopolymer cast materials with different additives)

Geopolimer beton	Konverter salak aggregátum	Andezit aggregátum
Nyomószilárdság (MPa)	19,1	18,6
Testsűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	2,37	2,19

A kapott eredmények (2. táblázat) alapján megállapítható, hogy az andezit salakkal történő helyettesítésével közel azonos nyomószilárdság érhető el, mint az andezit adalékanyag alkalmazásával, tehát a kohászati konverter salak jól használható, mint geopolimer beton töltőanyag, ezzel megteremtve a pernye és konverter salak szinergetikus hasznosításának lehetőségét.

#### *Geopolimer beton fagyállósági vizsgálata*

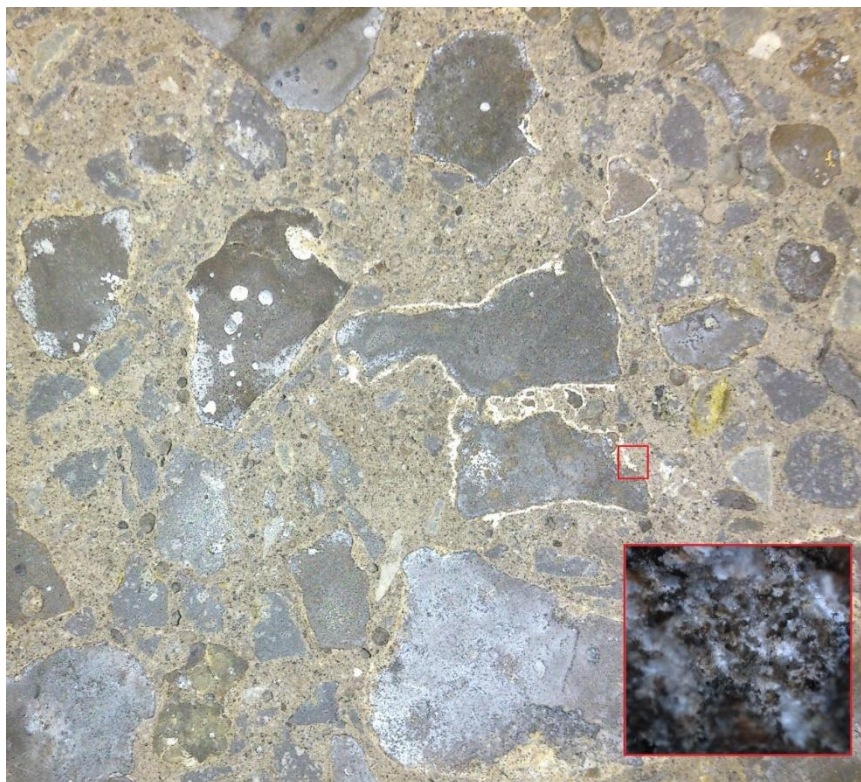
A geopolimer beton termékek nyomószilárdsága mellett fontos szempont azok fagyállóságának ismerete is. Ennek érdekében mind a geopolimer kötőanyagot, mind a salak adalékanyag tartalmú geopolimer beton mintákat is fagyasztási vizsgálatnak vettettük alá. A salak és andezit aggregátumokkal készült geopolimer betonok egytengelyű nyomószilárdsága a 13. ábrán látható.



**13. ábra.** Salak és andezit aggregátummal készült geopolimer betonok fagyállósági vizsgálatának eredményei

Az ábra alapján az eredeti nyomószilárdsághoz képest a vízben tárolt test esetén kismértékű szilárdság javulást tapasztaltunk, viszont a fagyasztás hatására az eredeti szilárdság negyedére esett vissza.

Az eredményekből kiderül, hogy sem a geopolimer habarcs minták, sem az elkészült geopolimer beton minták nem mutatkoztak fagyállóknak ebben az esetben, a habarcs minták már a fagyasztás korai, néhány ciklust követő szakaszában szétestek, a beton minták esetében a nyomó szilárdság visszaesése jelentős, az eredeti érték 50%-t közelíti. Az eredmények sajnos azonban itt sem teljesen összehasonlíthatóak a korábbi eredményekkel, mert ebben az esetben, konszenzusosan már a technológiai kísérletbe bevont receptúrát alkalmaztuk, amely például jelentősen eltér az aktiváló oldat koncentrációjában, de a gyártás során a hőmérsékleti és klimatikus viszonyok is eltérőek voltak. A tönkremenetel okait vizsgálva egyértelműen megállapítható volt, hogy a beton mintáknál minden esetben a kötőanyagban következett be a törés és nem az adalékanyagban, azt azonban nem lehetett megállapítani, hogy a kötőanyagban, vagy az adalékanyag – kötőanyag határrétegben történt-e az anyagfolytonosság megszakadása. A beton mintákat elvágva azok keresztmetszetét is megvizsgáltuk és a 14. ábrán látható fehér gyűrűs bevonatot észleltük az adalékanyag mentén, mintegy burok, mely körbeveszi az adalékanyagot.



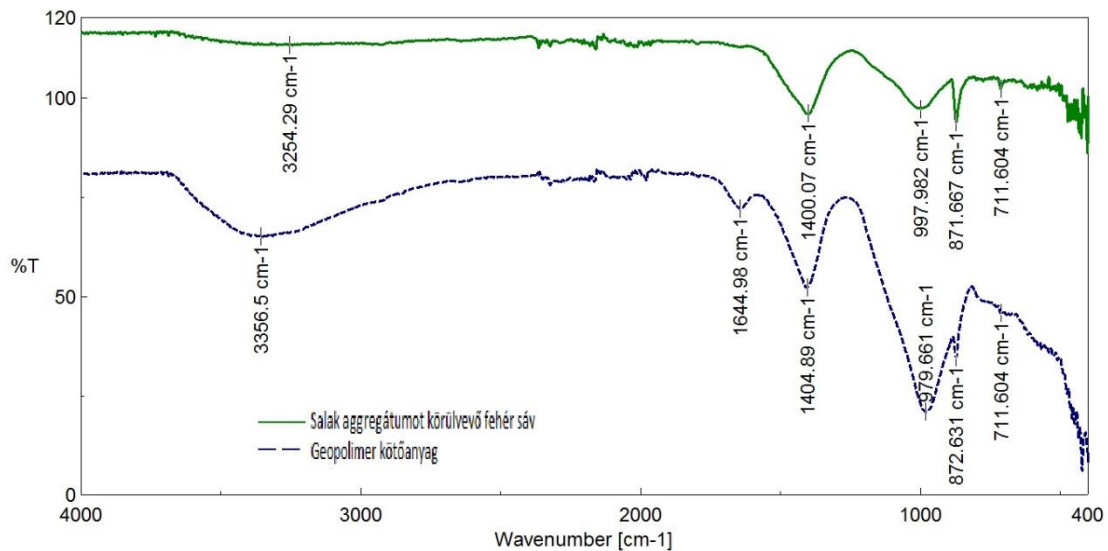
**14. ábra.** Geopolimer betonban az adalékanyag körül észlelt fehér karbonátos gyűrű (nagy kép átlója 1,5 cm, kis kép átlója 1 mm)

A 14. ábrán látható anyagot fizikai eltávolítás (kaporás) után FT/IR vizsgálatnak vetettük alá.

#### *Anyagszerkezeti vizsgálat*

A szerkezeti változások nyomon követése érdekében ATR-FTIR méréseket végeztünk, mivel az amorf fázisok kémiai jellegének, illetve vizes oldattal való reakciójának nyomon követésére jól alkalmazható módszer.(15. ábra).





**15. ábra.** Geopolimer mátrix (szaggatott görbe) és ismeretlen fehér (folytonos görbe), az aggregátumot körbevevő anyag FTIR spektruma (FTIR spectra of geopolymer matrix – dotted curve – and white coating – cont. curve)

A 3356 és 3254 cm<sup>-1</sup>-hez tartozó csúcs az –OH, HOH kötések vegyértékrezgését jelöli, míg 1645 cm<sup>-1</sup>-nél a HOH kötés hajlító rezgéseit, mely egyúttal molekuláris víz jelenlétére is utal, pl. mikrozárványok a geopolimer gélben. Ez utóbbi hiányzik a salak aggregátumot körülvevő fehér sáv spektrumából, mivel ez az anyag nahcolit (NaHCO<sub>3</sub>), az aktiváló oldat reziduális szilárd fázisa, amely rendszerint a fejlődő gélbe ágyazva, azzal összenőve képződik. A 872 cm<sup>-1</sup>-hez tartozó csúcs a Si-O vegyérték és OH deformációs rezgésekre utal a Si-OH funkciós csoportban. Az 1400 cm<sup>-1</sup>-hez tartozó csúcs az O-C-O kötések vegyérték rezgése, feltételezhetően az el nem reagált aktiváló oldat de-kauszifikálódása során képződő karbonát, nahcolit jelenlétére utal. A 980, 998 és 711 cm<sup>-1</sup>-hez tartozó csúcs a Si-O-Si és Al-O-Si kötések asszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgésére utal. A fehér sávban lévő anyag kisebb mennyiségben tartalmaz vizet, ill. a szilikát szerkezete is kis mértékben eltér a geopolimer mátrixétól.

Habár a talált anyag szerkezeti vizsgálatait még nem tudtuk elvégezni, az aktiváló oldat túlzott adagolására, esetleg nem megfelelő homogenizálására utalhat, amely lokálisan kicsapódó karbonátos mátrix kiválását eredményezheti. Ez önmagában jelentősen csökkentheti a geopolimer mátrix szilárdságát, porózus szerkezete, annak egyenetlenségei növelhetik a vízfelvételi képeséget, a fagyállóság rovására.

#### 4 KONKLÚZIÓK

A végrehajtott kutatómunka során különböző ipari termelés során, nagy tömegben keletkező melléktermékek (hulladékok) hasznosítását vizsgáltuk egy újfajta kötőanyag, nevezetesen geopolimer alapanyagaként. Széntüzelésű erőműi pernye és acélgyártási konverter salak mintanyagokat vontunk a vizsgálatokba.

A kutatás eredményeként először a geopolimer kötőanyagot fejlesztettük ki laboratóriumi szinten, majd ez alapján a megfelelő adalékanyagot felhasználva geopolimer betont fejlesztettünk. A laboratóriumi kísérleteket követően félüzemi méretű betonfejlesztést hajtottunk végre.

A visontai (Mátrai Erőműből származó) pernyével elvégzett szisztematikus vizsgálatok során a legmagasabb szilárdságot, 21,3 MPa-t az alábbi paraméterek mellett értük el: folyadék/szilárd arány 0,82, őrlési idő 60 perc, NaOH koncentráció 8 M, víz/üveg (Na/K) Betol SB, hőmérséklet 30 °C.

A geopolimer fagyállósága jónak adódott egy adott összetétel esetében, minimális szilárdság csökkenést tapasztaltunk, 9,7 MPa-ról 25 ciklus esetén 8,1 MPa-ra, és 50 ciklus után pedig 7,9 MPa-ra csökkent.

A geopolimer beton fejlesztés során félüzemi méretű kísérletek során a visontai (Mátrai Erőmű) pernye alapú geopolimer esetében 19,1 MPa-os szilárdságot értünk el 30 %-os előzőekben kifejlesztett geopolimer kötőanyag és 70 % adalékanyag (konverter salak és andezit) tartalom esetében.

## 5 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A végrehajtott kutatás kapcsolódik a “Durability and performance characteristics of concretes with novel types supplementary materials” c. OTKA projekthez (project száma.: OTKA K 109233). Továbbá a kutatás része a Magyar Tudományos Akadémia által támogatott Bolyai János Kutatási Ösztöndíjnak.

## 6 IRODALOMJEGYZÉK

- Barbosa V. F. F., MacKenzie K. J. D., Thaumaturgo C. 1999. *Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica*. In Geopolymer '99 Second International Conference, Saint-Quentin, France, 1999. pp. 65-78.
- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. 2003: *Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate* Mater. Res. Bull., 38, pp. 319–331.
- Chindaprasart P., Chareerat T., Sirivivatnanon V.: 2007. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem. and Conc. Composites*, Vol. 29, p. 224-229
- Davidovits J. 2011. *Geopolymer chemistry and application*. Published by: Institut Geopolimère 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin France, ISBN: 9782951482050 pp. 283, 286.
- Davidovits J. 1994 *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*. J. Mater. Educ. 16 pp. 91-139.
- Komintzas K., Zaharaki D. 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the mineral industry. *Mineral Engineering* 20 pp. 1261-1277.
- Kumar S., Kumar R. 2011. *Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer*. Ceramics International 37 pp. 533-541.
- Kumar S., Kumar R., Alex T. C., Bandopadhyay A., Mehrotra S. P. 2007. *Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation*. Advances in Applied Ceramics vol. 106, No 3 pp. 120-127.
- Kumar R., Kumar S., Mehrotra S.P. 2007. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resources, Conservation and Recycling* 52 pp. 157-159.
- Mádai F., Kristály F. & Mucsi G. 2015: Microstructure, mineralogy and physical properties of ground fly ash based geopolymers. *Ceramics-Silikaty*, 59/1: 70-79
- Mucsi G., Csöke B., Molnár Z. 2012. Alkáli aktivált pernyealapú kötőanyag vizsgálata. *Hulladékonline elektronikus folyóirat*, 3. évfolyam 1. szám [http://folyoirat.hulladekonline.hu/1.%20sz%C3%A1m.%20\(febru%C3%A1r\)2014.07.10](http://folyoirat.hulladekonline.hu/1.%20sz%C3%A1m.%20(febru%C3%A1r)2014.07.10)
- Mucsi G., Rácz Á., Molnár Z., Szabó R., Gombkötő I., Debreczeni Á. 2014. Synergetic use of lignite fly ash and metallurgical converter slag in geopolymer concrete. *Mining Science*, vol. 21, 43–55
- Mucsi G., Lakatos J., Z. Molnár J., Szabó R. 2014. *Development of geopolymer using industrial waste materials*. The 9th International Conference “ENVIRONMENTAL ENGINEERING”
- Mucsi, Gábor: *Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review* Építő anyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials, Vol. 68, No. 2 (2016), 56–61. p. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2016.10>
- Nemes Rita: *Könnyűbetonok fagyasztásvizsgálatának érdekességei*. ÉPÍTŐANYAG 67:(1) pp. 24-27. (2015)
- Nemes Rita: *Surface properties of lightweight aggregate concrete and its correlation with durability*. MATERIALS SCIENCE FORUM 812: pp. 207-212. (2015)
- Materials Science, Testing and Informatics VII. Balatonkenese, Magyarország: 2013.10.13 -2013.10.15. (ISBN [978-3-03835-389-8](https://doi.org/10.1007/978-3-03835-389-8))
- Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco., M. T. 1999. *Alkali activated fly ashes A cement for the future*. Cem. Concr. Res. 29 pp. 1323-1329.
- Panias D., Giannopoulou I. P., Perraki T. 2007. *Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects; 301 pp. 246-254