



Pernye őrlési körülményeinek hatása a geopolimer szilárdságára

(Effect of grinding conditions on the strength of geopolimer)

TDK dolgozat

Készítette:

KERTÉSZ MÁRK

Előkészítéstechnika szakos MSc hallgató

Tudományos témavezető:

DR. MUCSI GÁBOR

EGYETEMI DOCENS

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Mucsi Gábor egyetemi docens segítségét, hogy felkeltette érdeklődésemet a TDK dolgozat témája iránt és a kísérletekhez szükséges instrukcióval látott el; köszönettel tartozom továbbá, Dr. Debreczeni Ákos egyetemi docensnek a szilárdsági vizsgálatok vonatkozásában, valamint a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet valamennyi alkalmazottjának, akik segítettek a TDK dolgozatomhoz kapcsolódó összetettebb mérések során.

A TDK dolgozat a “Geopolimer tulajdonságainak szabályozása pernye mechanikai aktivitásával (Tailoring of geopolymer properties by mechanical activation of fly ash)” című TÉT_10-1-2011-0296 számú Indo-Hungarian TÉT projekt támogatásával jött létre.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3.
2. Irodalmi áttekintés.....	4.
2.1. Tanszéki előzmények.....	6.
3. Mintaelőkészítés	8.
4. Mintaanyag eljárástechnikai tulajdonságai.....	9.
5. Kísérletek.....	12.
5.1. Golyósmalom	12.
5.2. Rezgőmalom.....	13.
5.3. Keverőmalom	15.
6. Vizsgálati eredmények	16.
6.1. Malmok őrlési kinetikája	16.
6.1.1. Golyósmalom	16.
6.1.2. Rezgőmalom	18.
6.1.3. Keverőmalom.....	19.
6.1.4. Malmok összehasonlítása	20.
6.1.4.a) Felhasznált energia és fajlagos felület kapcsolata.....	20.
6.1.4.b) Felhasznált energia és medián kapcsolata.....	21.
6.1.4.c) Őrlési idő és felvett energia kapcsolata.....	22.
6.1.4.d) Őrlési idő és elért fajlagos felület kapcsolata.....	23.
6.1.4.e) Őrlési idő és elért medián kapcsolata.....	24.
6.2. Geopolimer vizsgálati eredmények	25.
6.2.1. Geopolimer előkészítése.....	25.
6.2.2. Nyomószilárdság vizsgálat eredmények.....	27.
6.2.3. Nyomószilárdság és őrlési idő kapcsolata	29.
6.2.4. Nyomószilárdság és befektetett energia kapcsolata.....	30.
6.2.5. Nyomószilárdság és fajlagos felület kapcsolata.....	31.
6.2.6. Nyomószilárdság és medián kapcsolata	32.
6.2.7. Nyomószilárdság és testsűrűség kapcsolata.....	33.
6.2.8. Testsűrűség és fajlagos felület kapcsolata	34.
7. Összegzés	36.
8. Felhasznált irodalom.....	38.
9. Mellékletek	39.

1. Bevezetés

Egy korszerű, versenyképes gazdaság titka a hatékony termelésben rejlik. Napjainkban a fogyasztói társadalom egyre nagyobb mértékben igényli a nyersanyagokat, valamint ezek fokozatos fogyásával összefüggésben a másodnyersanyagok is egyre inkább teret hódítanak.

Mind a termelés, mind pedig a bányászat során keletkeznek olyan melléktermékek, amelyeket az előállítás helyén közvetlenül nem tudnak felhasználni ezért hulladéknak tekinthetők. Ezeket nevezzük ipari hulladékoknak. Hazánkban és a világ számos országában a pernye, kohósalak és más egyéb bányászati, ipari melléktermékek hasznosítása nem megoldott, többnyire lerakókba, depóniákba kerülnek. Az elsődleges nyersanyagok mennyiségének folyamatos csökkenése és azok árának emelkedése világszerte arra ösztönzi a kutatókat, hogy a nagy tömegben rendelkezésre álló másodlagos nyersanyagforrásokat kutassák. Ilyenek például a széntüzelésű erőművekben keletkező szállópernye és salak vagy a kohászatból származó kohósalak, amelyek jó fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően kiválóan alkalmasak az építőipari hasznosításra [4].

A cementgyártás során a pernye adagolása költséghatékonyságot valamint kisebb CO₂ kibocsájtást eredményez, ezzel egy környezetbarát kötőanyagot kapunk. Kevesebb mészke, valamint befektetett energia szükséges, ugyanakkor a már meglévő pernyelerakók mennyiségét lehet vele csökkenteni.

A CO₂ kibocsájtás napjaink egyik legsürgetőbb környezetvédelmi problémái közé tartozik. Mi sem bizonyítja ezt jobban, mint az, hogy az emisszió-kereskedelem alapján bevezetett kvótákkal próbálják kordában tartani az üvegházhatású gázok mennyiségét. Az Európai Uniónak 2012-re a Földhöz viszonyított népessége alapján 8%-kal kell csökkentenie a kibocsájtott CO₂ mennyiségét a Kiotói Egyezmény értelmében. A meghatározott kvótákat az országok az egymás közötti kvótakereskedelemmel próbálják kompenzálni és arra is volt példa, hogy hitelfedezetként is elfogadták azt. Számos szakember szerint, az üvegházhatású gázok következtében egy globális éghajlatváltozás fog bekövetkezni, ha csak nem csökkentjük azok emisszióját. A kérdés még napjainkban is heves vitákat szül a környezetvédők, az ipar, és az egyes országok között [1].

TDK dolgozatom célja a pernye mechanikai aktiválásának geopolimerek szilárdságára gyakorolt hatásának vizsgálata és az őrlési hatékonyság tanulmányozása volt három különböző malomtípust alkalmazva. A vizsgálataim során nyersanyagként a tiszaujvárosi deponált pernyét használtam fel.

2. Irodalmi áttekintés

Az utóbbi időkben egyre több olyan tudományos munka látott napvilágot, amely az ipari hulladékok valamilyen módon történő hasznosításával foglalkozik. Ezen felhasználási módok egyike a pernye esetében a cement és beton-kiegészítő, valamint helyettesítő anyagként való alkalmazása, melyet az anyag jó puccolános tulajdonsága tesz lehetővé. A TDK dolgozatom témája a pernye, mint geopolimer alapanyag [3].

A pernye a széntüzelésű hőerőművek mellékterméke, mely a füstgázzal együtt távozik a kazánból. Ennek az oka, hogy finom 0,5-100 μm nagyságú gömbszerű szemcsékből áll, így a forró légáram könnyedén szállítja. Leválasztásáról az iparban elektrosztatikus szeparátorral, vagy zsákos szűrővel gondoskodnak [2].



1. ábra: Mártai lignittüzelésű erőmű [6]

2. ábra: Ipari melléktermék: pernye

Rendkívül nagy mennyiségben keletkezik, Kína és India együtt évente 300 millió tonna pernyét állít elő és előreláthatólag ez az érték még tovább fog emelkedni az egyre növekvő energiaigény miatt. A Magyarországon keletkező pernye mennyisége 2-3 millió t/év. A világon keletkező pernye jó része hasznosítatlanul a lerakóhelyen marad, ezzel értékes területeket foglalva le, csökkentve a mezőgazdaság, és további fontos igények területszükségletét [2].

Az erőműi pernye vízzel keveredve önmagában rendszerint nem, de oldott kalcium – hidroxid jelenlétében megköt, vízben gyakorlatilag oldhatatlan reakcióterméket képezve (C-S-H) és megszilárdulva [7].

A leggyakoribb osztályozási mód a kémiai összetételük szerinti csoportosítás, amely szerint az egyik fajta a savanyú pernye (SiO_2 tartalmuk 45-60%, CaO tartalmuk $<15\%$, ezen

belül az aktív mésztartalom nem lehet több mint 10%), amelyet a nemzetközi irodalomban F típusú pernyének is szoktak nevezni. Magyarországon a savanyú pernye az elterjedt [7].

A másik osztályba tartozik a bázikus – vagy más néven C osztályú pernye, amely 30-40% CaO tartalommal (az aktív tartalom több lehet, mint 10%) és mindössze 20-25% SiO₂ tartalommal rendelkezik. Ezek az elnevezések az anyag oxidos összetételére vonatkoznak, függetlenül azok kémhatásától [7].

A kémiai tulajdonságokon túl a pernye fontos anyagjellemzője a finomsága, amelynek mértékére a Blaine-féle fajlagos felületből vagy a szemcseméret-eloszlásból következtethetünk. Méretük legtöbbször 100 µm alatti, Blaine-finomságuk pedig 2500-5000 cm²/g közötti, de ez nagymértékben függ a szénőrlő malom és a kazán üzemviszonyaitól, valamint a porleválasztó berendezések hatásfokától [7].

Hasznosítási lehetőségek:

A pernye másodnyersanyagként való felhasználása mellett három jelentős érv szól:

- az anyagtakarékosság
- az energiatakarékosság
- és a környezetvédelem

A geopolimerek a szintetikus alumínium-szilikátok egy új osztálya, amik lúgos környezetben végbemenő alumínium-szilikátok és oxidok reakciójával keletkeznek [5].

Hogyan is definiálhatnánk a geopolimert? Egy új anyag, új kötőanyag, vagy egy új cementfajta? A geopolimer a felsoroltak mindegyike. Új anyag, amit bevonatoláshoz és ragasztóként használható, új kötőanyag polimerekhez, és mérgező hulladékok tárolására, illetve újfajta cement betonhoz. Számos ipari és tudományos területeken vizsgálják tulajdonságait, és felhasználhatóságának sokszínűségét modern szervetlen kémia, fizikai kémia, kolloid kémia, ásványtan, földtan, és szinte minden mérnöki területen. Sokféle lehetséges alkalmazása fordul elő. Úgy mint: tűzálló anyagok, cement és beton, díszítőkövek, infrastruktúra javítása és erősítése, repülőgép technológia, high-tech gyanta rendszerek, öntödei felhasználás, radioaktív és mérgező hulladékok elszigetelése, és még sok más [10].

A geopolimerek fizikai és kémiai tulajdonságai mindenki számára egyértelműen kimutatta, hogy kiváló alapanyagnak ígérkezik, főként a hulladékok tárolásánál, így további kutatások elengedhetetlenek.

A geopolimerek előállításánál a pernyét, mint adalék anyagot, illetve mint alapanyagot remek választásnak ítélték, a könnyű elérhetősége, kitűnő megmunkálhatósága miatt, továbbá a geopolimer előállításának és a végső termék tartósságának javítása végett [5].

A korlátozó tényező, amely akadályozta a pernye használatát a geopolimerek előállításánál a kis reakcióképesség volt. A pernye e tulajdonságát a szemcseméret, üvegtartalom, és kompozitok mennyiségétől is függ. Az alacsony reakcióképesség nagyban befolyásolja a kialakult kötéseket a geopolimerekben. Lassú beállást, és korai szilárdulást eredményezhet. Sok esetben a kötések nem alakultak ki teljesen, így a végleges szerkezet nem alakult ki [5].

Az ömlesztett anyagok felületi reakcióképességének javítása mechanikai aktiválás során igencsak elfogadott. A mechanikai aktiválás lehetővé teszi, hogy a pernye felületaktív tulajdonságait növelje, lecsökkentve, illetve kiküszöbölve annak kockázatát, hogy a kémiai tulajdonságait megváltoztassa [5].

Magához a geopolimerizáció létrejöttéhez szükséges hőmérséklet $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ között helyezkedik el. A szerkezeti integritás, és egy méltányos szilárdság igen rövid idő alatt, kb. 60 perc alatt kialakul. A geopolimer teljes nyomószilárdságának a 70 %-át az első 4 órában elérheti. A hulladéklerakóknál történő alkalmazásakor a fajlagos felülete messze megelőzi e területen használatos más anyagokét. Jelzések is érkeztek, miszerint a geopolimer saválló. Az alacsony áteresztő képessége és rövid szilárdulási ideje ellenére a geopolimer igen nagy nyomószilárdságot garantál, továbbá az idő múlásával zsugorodása minimális, ami a repedezettség kialakulása ellen tökéletes [9].

2.1. Tanszéki előzmények

A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetén belül már korábban is folytak kutatások pernye alapú hidraulikus kötőanyag vagy geopolimer előállítással kapcsolatban.

Molnár Zoltán hallgató dolgozatának célja pernye, üveghulladék és perlit őrlemény különböző arányú keveréke, valamint alkalikus aktiválószer (NaOH) felhasználásával készített geopolimer próbatestek előállítási technológiájának laboratóriumi kipróbálása és a testek szilárdsági vizsgálata volt. A kísérletek során a berentei deponált pernye reaktivitását elsősorban mechanikai aktiválással – különböző ideig tartó golyósmalmi őrléssel – tudatosan javította, ezáltal lehetősége volt az optimális őrlési finomság megállapítására [4].

Grasalkovits Szandra hallgató szakdolgozatában szintén a geopolimer előállításával foglalatoskodott. Célja a geopolimer anyagok tulajdonságainak tanulmányozása, illetve a kísérletei során felhasználni kívánt tiszaujvárosi pernye geopolimerként való alkalmazhatóságának lehetőségei. Célja még a pernye eljárás technikai anyagtulajdonságainak meghatározása volt, szisztematikus kísérletek során történő geopolimer próbatestek gyártása

aktiválószerrel, az így elkészült minták mikroszerkezetének és mechanikai szilárdságának vizsgálata, valamint az eredmények közti összefüggések feltárása [8].

Pankucsi Dávid hallgató vizsgálatainak célja egy olyan pernye alapú hidraulikus mikrokötőanyag előállítása, amely akár injektálási célra is alkalmas lehet. A pernyét 1, 3, 5, 10 perces őrlési idő mellett tárcsás keverő malommal őrlte, majd a különböző őrleményekhez golyós malomban őrlött CaO-t (meszet), továbbá egyes próbatestekhez a CaO-on kívül mikroszilikátot is adagolt. Az előzetesen homogenizált keverékekhez vizet kevert. Az ezekből előállított próbatesteken különböző vizsgálati időpontban egytengelyű nyomószilárdság méréseket végzett, illetve a próbatestek mikroszerkezetét optikai mikroszkóp segítségével vizsgálta [3].

3. Mintaelőkészítés

Az őrlési kísérletekhez szükséges pernye mennyiséget Tiszaújváros perem területén elhelyezkedő felhagyott, deponált pernyehányóról vételeztük. A hányó területén növények telepedtek meg, így a mintavétel előtt, ezeket el kellett távolítanunk. A gyökereik mélyen helyezkedtek el, így a szükséges pernye mennyiséget kb. 1 m mélyről hoztuk a felszínre, és zsákoltuk be.

A hozott pernyét homogenizálás céljából összekevertük, majd negyedeltük. Továbbá a negyedeket szintén negyedeltük, az így kapott homogenizált pernye nyolcadokat külön elraktároztuk.



3. ábra: Pernye minta negyedelése

Az őrlési kísérletekhez az előzetes becslések szerint kb. 25 kg-nyi pernye volt szükséges, így a kellő mennyiséget elő kellett készítenem. A megfelelő tömeget 24 órára szárítószekrényben 105 °C-on kiszárítottam. Ezt követően az oda nem illő, a korábban említett szerves növényi maradványoktól, levelektől, száraktól, gyökerektől elkülönítettem a pernyét. A szárított anyagot egy 2 mm-es szitán átszitáltam, amivel nagyméretű idegen anyagoktól leválasztottam a geopolimer alapanyagot. A szitán fennmaradt anyag a 4. ábrán megtekinthető:



4. ábra: Elsősorban szerves maradványanyagok

A maradványanyagokat elraktároztam, illetve az immár leszitált és szárított pernyét pedig őrlési kísérleteknek vettem alá.

4. Mintaanyag eljárástechnikai tulajdonságai

Az őrlési vizsgálatokra hozott, mintegy 250 kg-nyi tisztaúvárosi deponált pernyét első lépésben eljárástechnikai alapvizsgálatoknak vettem alá.

Először a nedvességtartalmat vizsgáltam. Zárható üvegedényekben - összesen 3 különbözőbe, a mérési hibák elkerülése végett – kimértem 1-1 grammnyi pernyét. Lemértem a tömegüket a számításokhoz, majd 105 °C-ra hevített szárítószekrénybe helyeztem őket. 60 percig tartottam az edényeket azonos hőmérsékleten, majd kivettem, és ismét lemértem a tömegüket, megállapítva a veszített nedvességet. Ezek után újra a szekrénybe helyeztem az üvegeket, ezúttal 30 percre. Az idő leteltével ismét tömeget mértem. A tömegállandóságot akkor értem el, amikor két egymás utáni szárítást követő mérés eredménye között és az eltérés 0.1%-nál kisebb. Az alábbi eredmények születtek:

Kezdeti tömeg	60 perces tömeg	90 perces tömeg	Veszített tömeg
24,17 g	24,00 g	24,00 g	0,17 g
25,47 g	25,29 g	25,29 g	0,18 g
24,60 g	24,42 g	24,42 g	0,18 g

Látható, hogy a tömegállandóságot már egy óras szárítás után elérte. A nedvességtartalmat az alábbi képlettel számolhatom:

$$N\% = \frac{A-B}{A-M} * 100 \quad (1)$$

A: mérőedény + anyag tömege szárítás előtt

B: mérőedény + anyag tömege szárítás után

M: mérőedény tömege

Az így kapott átlagos nedvességtartalom 17,3 %.

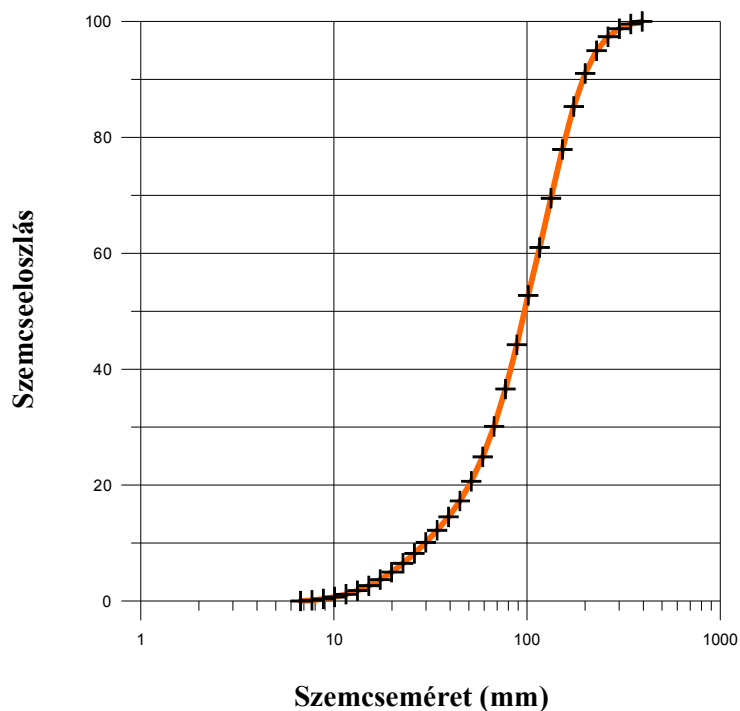
A következőkben a mintaanyag szemcseeloszlását vizsgáltam meg. Ebben segítségemre volt egy lézeres szemcseelemző (Horiba 950 LA.). A kapott eloszlás az 5. ábrán látható. A lézeres szemcseelemzővel az alábbi eredményeket is megkaptam:

Fajlagos felület: 580,365 cm²/g

x₅₀: 97,136 μm

x₈₀: 167,34 μm

Tiszaújvárosi pernye szemcseméret eloszlása



5. ábra: Tiszaújvárosi pernye szemcseeloszlása

Végül pedig szemcsesűrűséget, és halmazsűrűséget mértem. Szemcsesűrűség meghatározást piknométeres méréssel végeztem. A mérési hibák kiküszöbölése végett három különálló vizsgálatot végeztem el.

A szemcsesűrűséget az alábbi képlettel számolhatjuk ki:

$$\rho_s = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} * \rho_f \quad (2)$$

ahol:

m_1 : üres piknométer tömege

m_2 : piknométer + anyag tömege

m_3 : piknométer + anyag + folyadék tömege

m_4 : piknométer + folyadék tömege

ρ_s : szemcsesűrűség

ρ_f : folyadék sűrűsége

A folyadék jelen esetben denaturált szesz volt, annak a sűrűsége: $0,88 \text{ g/cm}^3$

	1. mérés	2. mérés	3. mérés
m_1	20,20 g	34,19 g	34,90 g
m_2	27,39 g	47,10 g	49,21 g
m_3	43,61 g	80,66 g	81,79 g
m_4	40,26 g	74,55 g	75,27 g

Az eredmények alapján, és a képlet felhasználásával kiszámítottam, hogy a tiszaujvárosi pernye átlagos szemcsesűrűsége: $1,645 \text{ g/cm}^3$.

A halmazsűrűség mérést ismert térfogatú edény felhasználásával végeztem el. Adott térfogatig megtöltöttem az edényt, majd a tömegét lemértem. Itt is 3 különálló mérést végeztem. A halmazsűrűséget az alábbi képlettel számoltam ki:

$$\rho_h = \frac{m}{V} \quad (3)$$

ahol:

ρ_h : pernye halmazsűrűsége

m: lemért tömeg

V: adott térfogat

Adatok:	1. mérés	2. mérés	3. mérés
Tömeg:	346,58 g	165,54 g	254,86 g
Térfogat	400 cm ³	200 cm ³	300 cm ³

Az alábbi eredményt kaptam. $\rho_h = 0,85 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

5. Kísérletek

Az őrlési kísérleteket három különböző malomban végeztem el. Sorban golyósmalom, rezgőmalom – avagy vibrációs malom – illetve keverőmalom. Az őrlések során változtattam az őrlési időt, illetve mértem a felhasznált energiát. Az őrlések végeztével fajlagos felületet, szemcseeloszlást vizsgáltam.

5.1. Golyósmalom

Korábbi vizsgálatokból adódóan kifolyólag, a felhasznált őrlőgolyó töltet esetén az őrlésekhez használt golyótöltet pórustérfogata 3000 cm³. A pernye halmazsűrűsége 0,85 g/cm³. Az anyagtöltöttséget 110 %-osra vettem fel, így a szükséges feladandó anyag térfogata 3300 cm³-re változott. A feladandó anyag tömege ez által 2805 g lett, az egyes őrléseknél.



6. ábra: Tanszéki golyósmalom

Az őrlési időket 10, 20, 30, 60, 120 percben állapítottam meg, majd a malom fordulatszámát számoltam ki. Ehhez a kritikus fordulatszámhoz viszonyított 80 %-os értéket használtam.

$$n_{krit} = \frac{42,3}{\sqrt{D}}; \quad e = \frac{n}{n_{krit}} = 80 \%$$

$$D = 30 \text{ cm} = 0,3 \text{ m}; \quad n_{krit} = \frac{42,3}{\sqrt{0,3}} = 77,229$$

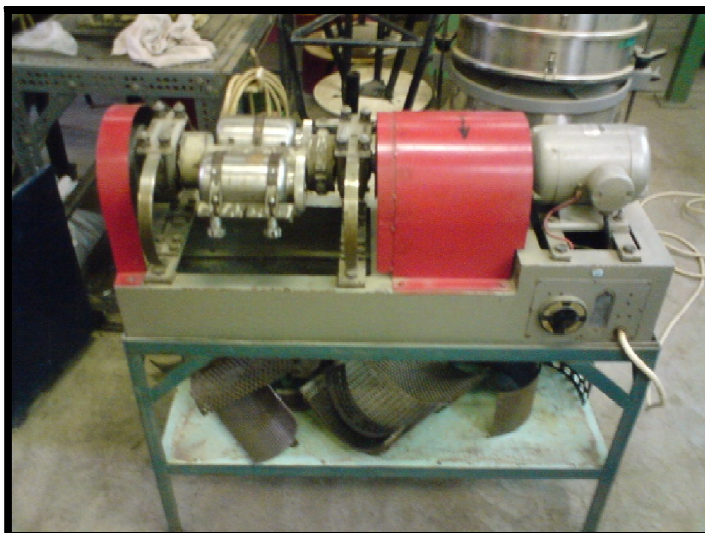
$$n = 0,8 * 77,229 = 61,78$$

A malom fordulatszámát frekvenciaváltóval állítottam. 30 Hz-nél a malom fordulatszáma 48 volt, így aránypárral a szükséges frekvencia 61,78 fordultnál 39,30 Hz.

5.2. Rezgőmalom

A vibrációs malomnál, akárcsak az előző, golyósmalomnál, az őrlési idők 10, 20, 30, 60, 120 percben lettek megállapítva. A felhasznált energiát, majd a szemcseméret eloszlást és fajlagos felületet mértem. A szükséges anyagmennyiség számítása itt is megtörtént.

Két látszólag egyforma tartály tartozik a malomhoz, de minimális különbség mérhető, így mindkettő esetében külön-külön ki lett számítva az anyagmennyiség. Ehhez szükségem volt az őrlőgolyó halmazsűrűségére, illetve a porozítására és a pórus térfogatára.



1. tartály: $m_{golyó} = 2912,4 \text{ g}$; $V_1 = 615,2 \text{ cm}^3$; $V_2 = 629,6 \text{ cm}^3$; $V_3 = 601,6 \text{ cm}^3$

Az őrlőgolyók számított halmazsűrűsége: $4,734 \text{ g/cm}^3$

Acélgolyók sűrűsége: $7,850 \text{ g/cm}^3$

Porozitás: $e = \frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_s} = \frac{7,850 - 4,734}{7850} = 0,397$

Pórustérfogat: $V_h = \frac{m_h}{\rho_h} = \frac{2912,4 \text{ g}}{4,734 \text{ g/cm}^3} = 615,21 \text{ cm}^3$

$$V_p = V_h * e = 244,24 \text{ cm}^3$$

Feladandó anyagmennyiség: $m = V_p * \rho_h = 207,604 \text{ g}$

2. tartály: $m_{golyó} = 2914,5 \text{ g}$; $V_1 = 684,2 \text{ cm}^3$; $V_2 = 632,6 \text{ cm}^3$; $V_3 = 655,5 \text{ cm}^3$

Az őrlőgolyók számított halmazsűrűsége: $4,438 \text{ g/cm}^3$

Acélgolyók sűrűsége: $7,850 \text{ g/cm}^3$

Porozitás: $e = \frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_s} = \frac{7,850 - 4,438}{7850} = 0,435$

Pórustérfogat: $V_h = \frac{m_h}{\rho_h} = \frac{2914,5 \text{ g}}{4,438 \text{ g/cm}^3} = 656,71 \text{ cm}^3$

$$V_p = V_h * e = 285,67 \text{ cm}^3$$

Feladandó anyagmennyiség: $m = V_p * \rho_h = 242,82 \text{ g}$

5.3. Keverőmalom

A keverőmalomban a felhasznált energia, a szemcsékre ható erők, hőmérsékletnövekedés nagyságrenddel nagyobb a másik két malomnál. Így az őrlési időt 1, 2, 3, 5, 7, 10 percre vettem fel. Fajlagos felületet, szemcseeloszlást, energia felvételt újfent mértem.



7. ábra: Tanszéki tárcsás keverő malom

Malom üzemi és gépi jellemzői:

$d_{\text{örlőgolyó}}$	1,2 - 1,6 mm
$d_{\text{örlőtárcsa}}$	153 mm
$D_{\text{örlőtér}}$	174 mm
$H_{\text{örlőtér}}$	250 mm
V_{hasznos}	4,00 dm ³
$\rho_{\text{örlőgolyó}}$	3,591 kg/m ³
$\rho_{\text{örlőgolyó, laza}}$	2,160 kg/m ³
$\Sigma V_{\text{örlőgolyó, laza}}$	2,4 dm ³
$\Sigma m_{\text{örlőgolyó}}$	5,34 kg
$\Sigma V_{\text{örlőgolyó}}$	1,487 dm ³
$V_{\text{pórus}}$	0,592 dm ³
ε_h	39,80%
ρ_{minta}	1,645 kg/dm ³
$\rho_{\text{minta, laza}}$	0,850 kg/m ³
P_{motor}	5,5 kW
$n_{\text{motor}} (50\text{Hz})$	1440 min-1

[3]

A fenti adatokból kiszámoltam, hogy 50 Hz-en a malom kerületi sebessége 11,536 m/s. Az őrléseimnél 5 m/s-t használtam, így aránypárral előtte megállapítottam, hogy a szükséges 21,67 Hz frekvencia használandó.

A feladandó anyagmennyiséget ebben az esetben is számítottam. 110 %-os anyagtöltöttség esetén a feladandó anyag térfogat $651,01 \text{ cm}^3$. A pernye halmazsűrűségét alapul véve, a megfelelő anyagmennyiség így 553,36 g lett.

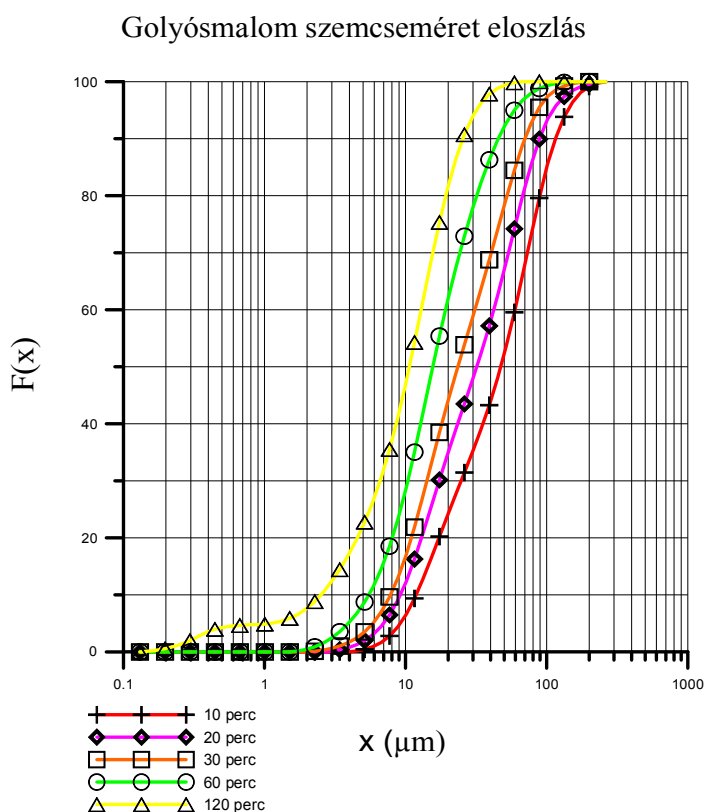
6. Vizsgálati eredmények

Az őrlések végeztével a kapott mintaanyagokat külön-külön, zárható műanyag tasakokba helyeztem, majd lézeres szemcse nagyság elemzővel megvizsgáltam, mind a szemcseeloszlást, fajlagos felületet, mind a nevezetes szemcse nagyságokat, majd ezeket az eredményeket, illetve az őrlések során mért energiafelhasználást grafikonokban ábrázoltam.

6.1. Malmok őrlési kinetikája

6.1.1. Golyósmalom

Lézeres szemcse méret elemzővel szemcse méret eloszlást mértünk a golyós malmi őrleményeken. Az mért adatokból eloszlásfüggvényt ábrázoltam, amit a 8. ábra szemléltet.



8. ábra: Golyósmalom szemcse méret eloszlása

A grafikonról leolvasható, hogy az őrlési idő növekedésével, a szemcseeloszlás is finomodik, a 10 perces $X_{\max} \approx 200 \mu\text{m}$ kezdéstől elérünk a 2 órás őrlés; $X_{\max} \approx 50 \mu\text{m}$ szemcseméretig. Az 1. számú mellékletben - *Golyós malmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai* - megfigyelhetőek a szemcsenagyság elemzővel elért pontos adatok.

A továbbiakban az őrlési idő alapján elért fajlagos felületet (SSA), felhasznált energiát, és az x_{50} szemcsenagyságot foglaltam össze. A pontos adatokat az 1. táblázat szemlélteti:

t (min)	E (Wh)	E_f (kJ/kg)	SSA (cm^2/cm^3)	SSA (cm^2/g)	X_{50}
10	22	28,235	2159,8	1312,948	47,198
20	53	68,021	2958,0	1798,176	31,927
30	79	101,390	3657,8	2223,587	23,469
60	154	197,647	5317,0	3232,219	15,582
120	312	400,428	17549,0	10668,085	10,623

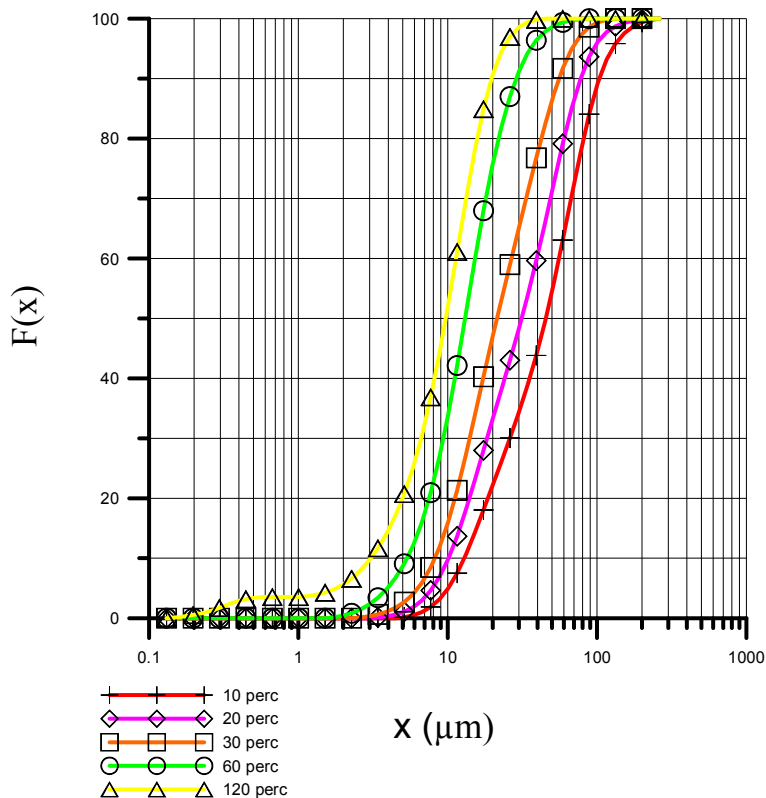
1. táblázat: Golyósmalom őrlményeinek adatai

Ahol E a mért munka, E_f a fajlagos őrlési munka, SSA az őrlmény fajlagos felülete, x_{50} pedig a termék medián szemcsemérete.

6.1.2. Rezgőmalom

Lézeres szemcseméret elemzővel szemcseméret eloszlást mértünk a rezgő malmi őrleményeken. Az mért adatokból eloszlásfüggvényt ábrázoltam, amit a 9. ábra szemléltet.

Rezgő malom szemcseméret eloszlás



9. ábra: Rezgő malom szemcseméret eloszlása

A grafikonról szintén leolvasható, hogy az őrlési idő növekedésével az eloszlásfüggvény szépen balra tolódik, azaz az anyag fokozatosan finomodik. A 120 perces őrlésnél a maximum szemcsenagyság közel 40 μm . Az eloszlásfüggvények pontos mért eredményei a 2. számú mellékletben - Rezgő malmi őrlemények szemcsenagyság eloszlásai - figyelhetőek meg. Az őrlési idő által elért fajlagos felületet (SSA), X_{50} szemcsenagyságot, felhasznált energiát táblázatba foglaltam:

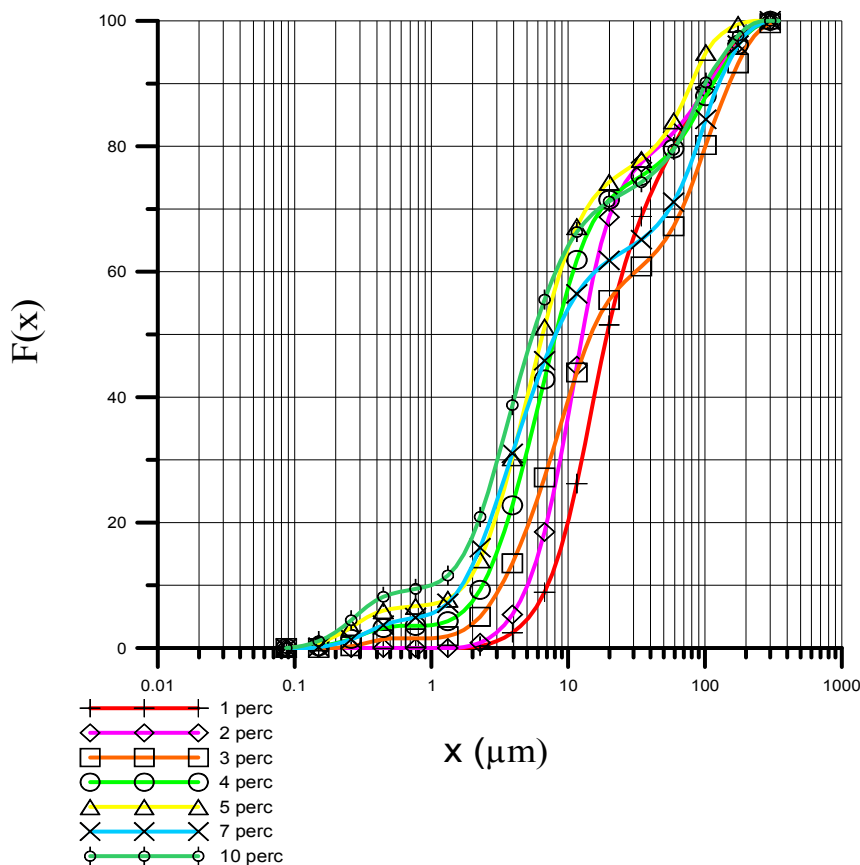
t (min)	E (Wh)	E (kJ/kg)	SSA (cm^2/cm^3)	SSA (cm^2/g)	X_{50}
10	22	175,844	2068,6	1257,508	45,368
20	46	367,673	2795,3	1699,271	31,264
30	71	567,496	3693,2	2245,106	21,393
60	141	1126,998	5933,6	3607,052	13,067
120	281	2246,004	15693,0	9539,818	9,706

2. táblázat: Rezgő malom őrleményeinek adatai

6.1.3. Keverőmalom

Lézeres szemcseméret elemzővel szemcseméret eloszlást mértünk a keverő malmi őrleményeken. Az mért adatokból eloszlásfüggvényt ábrázoltam, amit a 10. ábra szemléltet.

Keverő malom szemcseméret eloszlás



10. ábra: Keverő malom szemcseméret eloszlása

A keverőmalomban őrlött pernye szemcseméret eloszlásai nem mutatják az előző malmoknál tapasztalt egyenletes balra tolódást a grafikonon. A 4 és az 5 perces őrlések grafikonja közel egymás mellett haladnak, nagy eltérés nincs. Az 1 perces őrlés X_{50} -nél nagyobb szemcséi a finomabbak a 3 perces őrlés eredményeihez viszonyítva, viszont X_{50} alattiak a legdurvábbak. A 10 perces őrlés X_{50} szemcsenagyság alatt szemcséi a legfinomabbak, az elért medián itt a legkisebb $5 \mu\text{m}$ -t eléri. A 7 perces őrlés grafikonja X_{50} szemcsenagyság alatt finoman követi az 5 perces őrlés vonalát, majd hirtelen durvulva X_{70} szemcsenagyságtól rásimul a 3 perces őrlés grafikonjára. A pontos adatok a 3. számú mellékletben - Keverőmalmi őrlemények szemcsenagyság eloszlásai - figyelhetőek meg.

Az egyes őrlési idők alapján kapott további adatokat szintén táblázatba foglaltam:

t (min)	E (Wh)	E (kJ/kg)	SSA (cm ² /cm ³)	SSA (cm ² /g)	X ₅₀
1	7	45,540	4084,5	2482,979	19,225
2	13	84,574	5772,3	3508,997	12,678
3	22	143,126	9426,7	5730,517	14,650
4	28	182,160	17388,0	10570,213	8,098
5	35	227,700	27325,0	16610,942	6,508
7	46	299,263	19959,0	12133,131	8,089
10	87	565,997	34819,0	21166,565	5,522

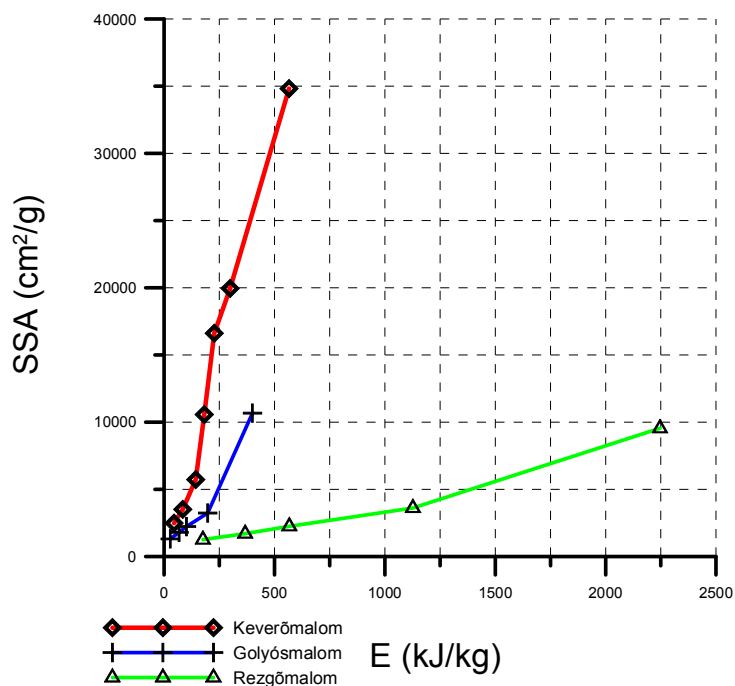
3. táblázat: Keverő malom őrlményeinek adatai

Mind a grafikonról, mind a táblázatból látható, hogy a 7 perces őrlés kitűnik a többi közül. A medián megnő, és a fajlagos felület is lecsökken, majd a 10 perces őrlés által kapott adatok újra folytatják az előző őrlések által felállított tendenciát.

6.1.4. Malmok összehasonlítása

6.1.4.a) Felhasznált energia és fajlagos felület kapcsolata

A malmok által elért eredményeket grafikonokban ábrázoltam, a könnyebb áttekinthetőség céljából, illetve a malmok összehasonlítása végett.

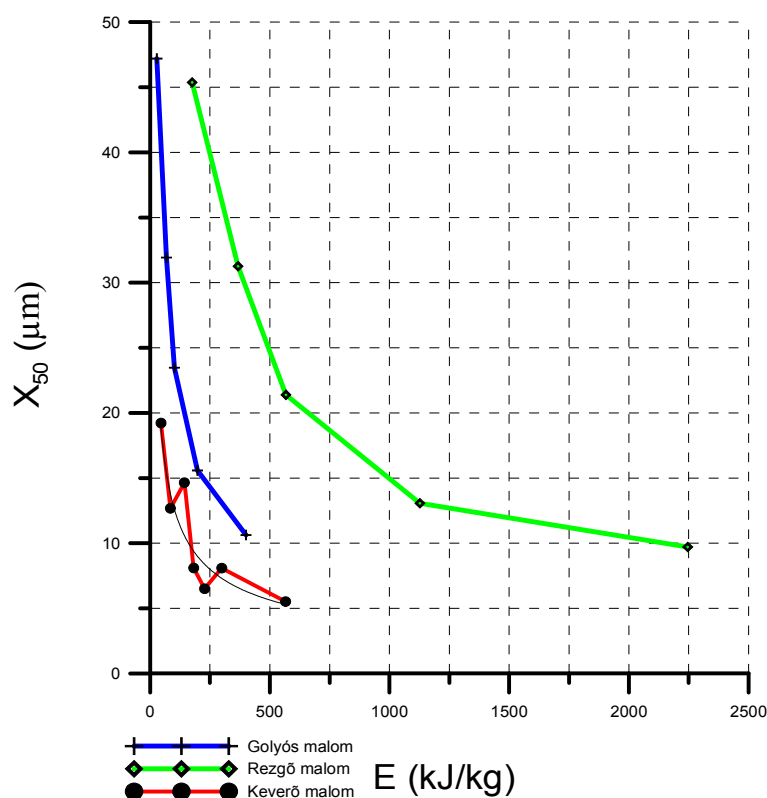


11. ábra: Felhasznált energia és fajlagos felület kapcsolata

A keverőmalomnál több őrlést végeztem el, így annak a grafikonjánál több adatom volt, ezért hosszabb az általa rajzolt vonal. A rezgőmalomnál a felvett energia 2250 kJ/kg-ot eléri, habár a fajlagos felület a 10.000 cm²/g-ot alig közelíti meg. Ezzel szemben a keverőmalom közel 565 kJ/kg energia felvétele által meghaladjuk a 35.000 cm²/g fajlagos felületet. Figyelembe kell venni azt, hogy a keverőmalomnál a feladott tömeg 553 g, a rezgőmalomnál közel 450 g volt. Továbbá érdemes figyelni arra is, hogy a keverőmalom a 10 perces őrlésnél vett fel 565 kJ/kg-ot, addig a rezgőmalom ennél az őrlési időnél mindössze 175 kJ/kg-ot. Ezt figyelembe véve, a keverőmalom energia felvétele az őrlési idő növelésével több lenne, mint a rezgőmalomnál, viszont az agglomerálódás miatt, ami már a keverőmalom 7 perces őrlésénél is megfigyelhető volt, nem garantált, hogy a fajlagos felület is ugyanilyen ütemben növekedne, éppen ellenkezőleg, csökkenés várható. A golyós malom eredményei a két másik malom eredményei között helyezkedik el. A 120 perces őrlésnél elért közel 10.000 cm²/g-nál a felhasznált energia a rezgőmalom 20 perces őrlésével közel azonos, habár az utóbbinál az elért fajlagos felület mindössze az 1700 cm²/g értéket éri el.

6.1.4.b) Felhasznált energia és medián kapcsolata

A következőkben az egyes malmok őrlményei által elért mediánt állítottam kapcsolatba az őrlés során felhasznált energiával.



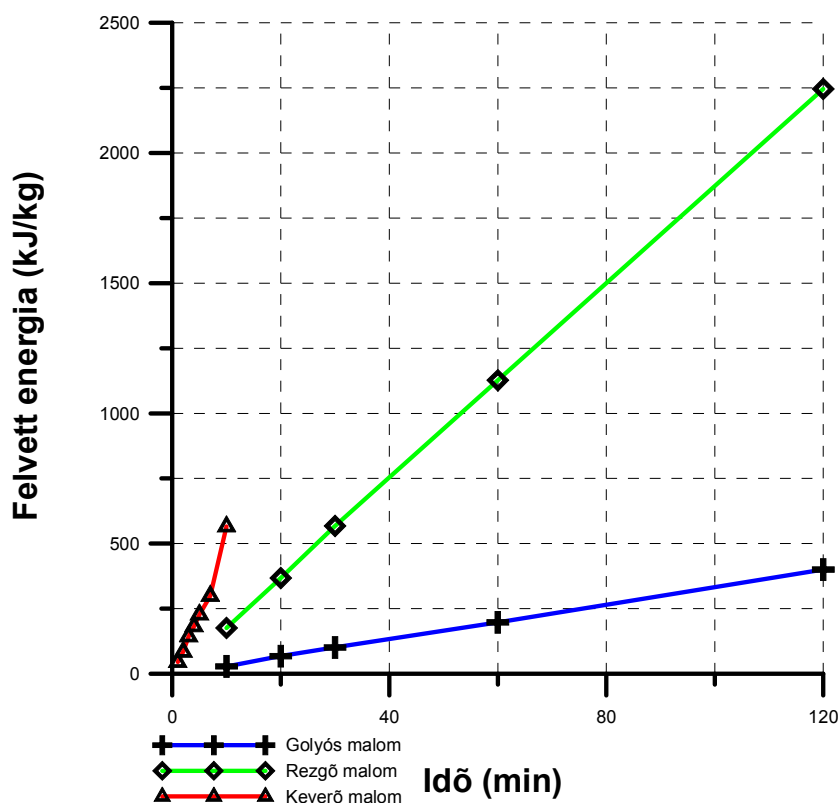
12. ábra: Felhasznált energia és medián kapcsolata

A grafikonról leolvasható, hogy a rezgőmalom, és a golyósmalom esetében nagyobb energia felvételnél, kisebb a medián, ugyanis a hosszabb őrlési idővel, amivel a kisebb mediánt értem el, a malomnak több energiát kellett a rendszerből felvenni. Viszont a rezgőmalom esetében ez az energia felvétel többszöröse a golyós, illetve a keverőmalomnak. A rezgőmalom mediánja az ugyanolyan idejű őrléseknél, mint a golyósmalomnál, kisebbek az utóbbihoz viszonyítva, az eltérés 0,5-2 μm között ingadozik.

Ezzel szemben a keverőmalomnál a kezdeti értékek is sokkal kisebbek, mint a másik két malom esetében. A minimális, 45,54 kJ/kg energiát vett fel 19,23 μm medián eléréséhez. A görbe folyamatosan csökken, akárcsak a golyós illetve rezgő malom esetében, viszont intenzívebben. A 4 perces őrlésnél az elért medián már 10 μm alatt található, és ahhoz mindössze 182,16 kJ/kg felvett energiára volt szükség. A 10 perces őrlésnél az 5,52 μm eléréséhez 566 kJ/kg energiát vett fel a rendszerből a tárcsás keverő malom.

6.1.4.c) Őrlési idő és felvett energia kapcsolata

A malmok az őrlési idő növekedésével több energiát is vettek fel a rendszerből, ezek kapcsolatát a következő grafikonon lehet megfigyelni.



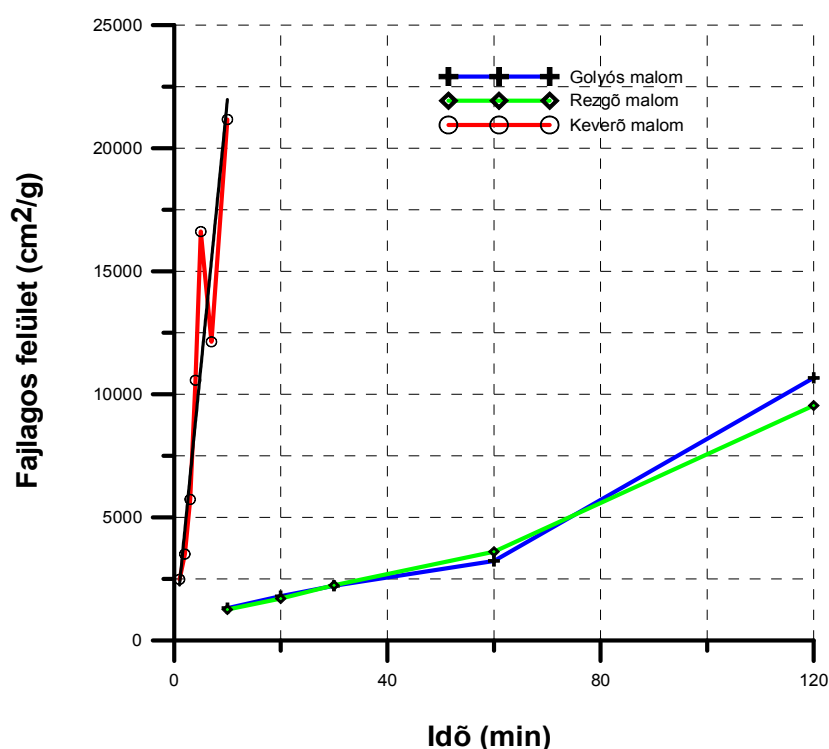
13. ábra: Felhasznált energia és őrlési idő kapcsolata

A grafikonról jól kivehető, hogy a rezgőmalomnál történt a legnagyobb energia felvétel. Figyelembe véve azt, hogy a feladott anyagmennyiség ennél a malomnál volt a legkisebb, végeredmény gazdasági szempontból nem a legjobb. A golyós malomnál a grafikon jelentősen kisebb növekedést mutat, a feladott anyagmennyiség is itt volt a legnagyobb. Viszont az őrléshez szükséges idő, a keverőmalomhoz képest többszörös, azonban ott a feladott anyagmennyiség ötöde a golyósmalomhoz képest.

Ha ezt a két malmot összevetjük, megállapíthatjuk, hogy a keverőmalomnál az időszükséglet jelentősen kevesebb, de ugyanolyan mennyiségű anyag eléréséhez nagyobb energia befektetés szükséges. A további következtetésekhez meg kell vizsgálni az így elért szemcseméretet, és fajlagos felületet.

6.1.4.d) Őrlési idő és elért fajlagos felület kapcsolata

Az őrlési idő növekedésével a mintaanyag fajlagos felülete növekedést garantált. A pontos növekedési tendenciát az alant látható grafikon szemlélteti.



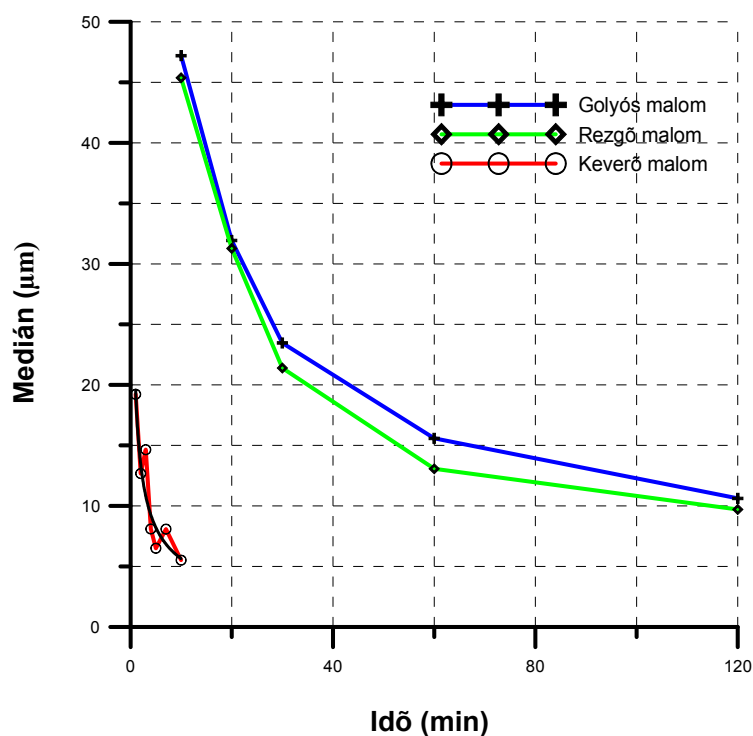
14. ábra: Őrlési idő és elért fajlagos felület kapcsolata

Látható, hogy a golyós malom és rezgő malom által kapott eredmények közel azonosak, csupán a 120 perces őrlésnél válik szét a két grafikon. A különbség azonban jelentős, a két fajlagos felület érték között $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ különbség tapasztalható.

Ezzel szemben a keverőmalom eredményei kimagasló eredményeket szolgáltatnak. A másik két malom őrlési idejével szemben a keverő malom már a 4 perces őrlésnél produkálta azt a fajlagos felületet, amit a golyós-, illetve a rezgőmalom a 120 perces őrlésnél. Ettől a ponttól kezdve a fajlagos felület nagy ütemben növekszik, a végső érték meghaladja $22000 \text{ cm}^2/\text{g}$ határt.

6.1.4.e) Őrlési idő és elért medián kapcsolata

Az őrlési idő növelésével a szemcseméret eloszlás finomodik, balra tolódik. Ez által az egyes minták mediánja is csökken, amit a következő grafikonon lehet megvizsgálni.



15. ábra: Őrlési idő és elért medián kapcsolata

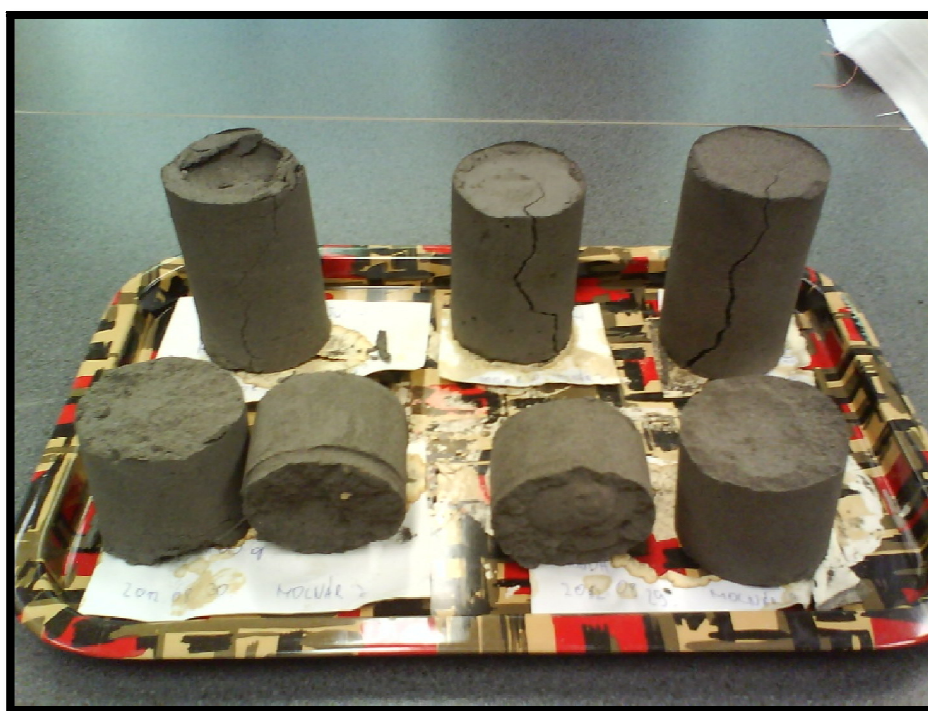
A golyós és rezgő malom által elért eredmények közel azonos ütemben változnak, azonban az ugyanahhoz az őrlési időhöz képest a rezgőmalom által elért eredmények kisebb mediánt mutatnak. Azt azonban érdemes tudni, hogy az ehhez befektetett energia nagyobb a golyós maloméhoz képest, illetve az őrlött anyagmennyiség töredéke a golyós malomra feladott anyag mennyiséghez viszonyítva. Összehasonlításképpen a 60 perces őrlésnél a golyósmalom $X_{50} = 15,58 \mu\text{m}$ eléréséhez $197,65 \text{ kJ/kg}$ befektetett energia volt szükséges, addig a rezgő malom 60 perces őrlésénél $X_{50} = 13 \mu\text{m}$ eléréséhez viszont kb. az 5,5-szerese, 1127 kJ/kg energia felvétel történt meg.

A keverőmalom a 4 perces őrlési időnél már kisebb mediánt mutat, mint az előző két malom 120 perces eredményei. A 10 perces őrlésnél közel $5\text{ }\mu\text{m}$ -t sikerült mediánként elérni, azonban figyelembe kell venni, hogy ehhez többszörösen nagyobb energia befektetést volt szükséges. A keverő malom görbéje meredekebb, hamarabb elértünk jelentősen kisebb mediánt, viszonyítva ezt a golyós illetve rezgő malomhoz.

6.2. Geopolimer vizsgálati eredmények

6.2.1. Geopolimer előkészítése

A nyomószilárdság vizsgálatok előtt a geopolimer próbatesteket el kellett készíteni. Az előállított pernye őrlményeket, illetve az öröletlen pernyét felhasználva geopolimer próbatesteket gyártottam. A geopolimer előállításához a pernyét nátron-lúggal (MAL Zrt-től származó retúrlúg) kellett keverni. A megfelelő pernye-lúg keverék arányt előzetes kísérletekkel tapasztaltam ki. A pernyéből vett 200 grammnyi mintát 100, 110, 120, 130, 140, 150 grammnak megfelelő mennyiségű lúggal kevertem. Az ezekből elkészített próbatestek a 16. ábrán figyelhetőek meg:



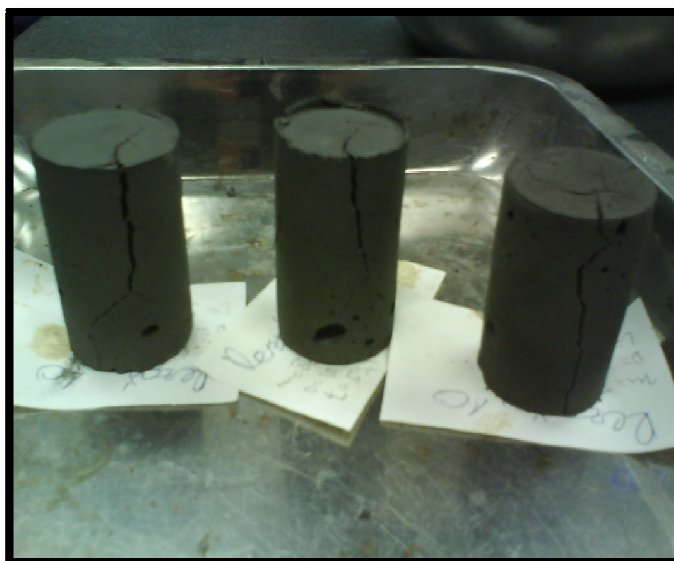
16. ábra. Geopolimer próbatestek

Kevés lúg hozzáadásával a próbatest igen kis szilárdságot mutatott, kézzel is könnyedén el lehetett törni. Igen nagy mennyiségű lúg esetén pedig a kapott pernye-lúg keverék nem mutatott szilárdulási hajlamot, víznél nagyobb viszkozitású, de így is igen folyós masszát

alkotott. Az elkészített próbatestek (mérete: $D = 35$ mm és $H = 60$ mm) alapján az öröletlen pernyéhez, illetve a golyós malom, és rezgő malom örleményeihez a 200 g pernye 130 g lúg keverék arányt állapítottam meg megfelelőnek, a keverő malom esetében 200 g pernye 110 g lúg keverék arányt.

Egy előre erre a célra készített 36 mm átmérőjű műanyag csőbe helyeztem a pernye-lúg keveréket. Minden örleményből 3-3 próbatestet gyártottam, amiket a sablonnal együtt 4 órára egy állandó hőmérsékletű helyre szilárdulás céljából elhelyeztem. A szükséges idő leteltét követően a megszilárdult geopolimer próbatesteket eltávolítva a csőből 16 órára szobahőmérsékleten tároltam. Ezt követően $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra előmelegített kemencébe helyeztem a próbatesteket, pontosan 4 órára.

A keverék arányra, és a kemencében töltött időre kifejezetten figyelni kellett, ugyanis ha nem jól mértem ki az arányokat, vagy több ideig hagytam a kemencében a próbatesteket, nem megfelelő állagú, illetve repedezett, hibás megszilárdult, kiégetett próbatesteket kaptam, amik nem voltak megfelelőek a további vizsgálatokhoz.



17. ábra: Kemencében tovább hagyott próbatestek
(Repedések, törések figyelhetőek meg)



18. ábra: Nem megfelelő keverék arányú próbatestek
(Hátul a megfelelő keverék arányú figyelhető meg)

A megfelelő előállítási technológiát követően a próbatesteket 1 hetes korban egytengelyű nyomószilárdsági vizsgálatnak vetettük alá. A próbatestek a nyomószilárdság vizsgálatok előtt megfelelő méretűre le lettek vágva, vagyis L/D , azaz magasság/átmérő aránya 1-re lett véve. A levágott geopolimer próbatestek tömegét megmértem, sűrűség meghatározás céljából. A törést a 19. ábrán látható gépen végeztük el:



19. ábra: Egytengelyű nyomószilárdság vizsgálat

6.2.2. Nyomószilárdság vizsgálat eredmények

Az elkészített geopolimer próbatesteket egytengelyű nyomószilárdság vizsgálatoknak vetettük alá. A három malom összes mintájából készítettem próbatesteket, és ezeket vizsgáltam. A kapott eredményeket az őrlési idő, befektetett energia, fajlagos felület, és medián függvényében ábrázoltam. Az alábbi eredmények születtek:

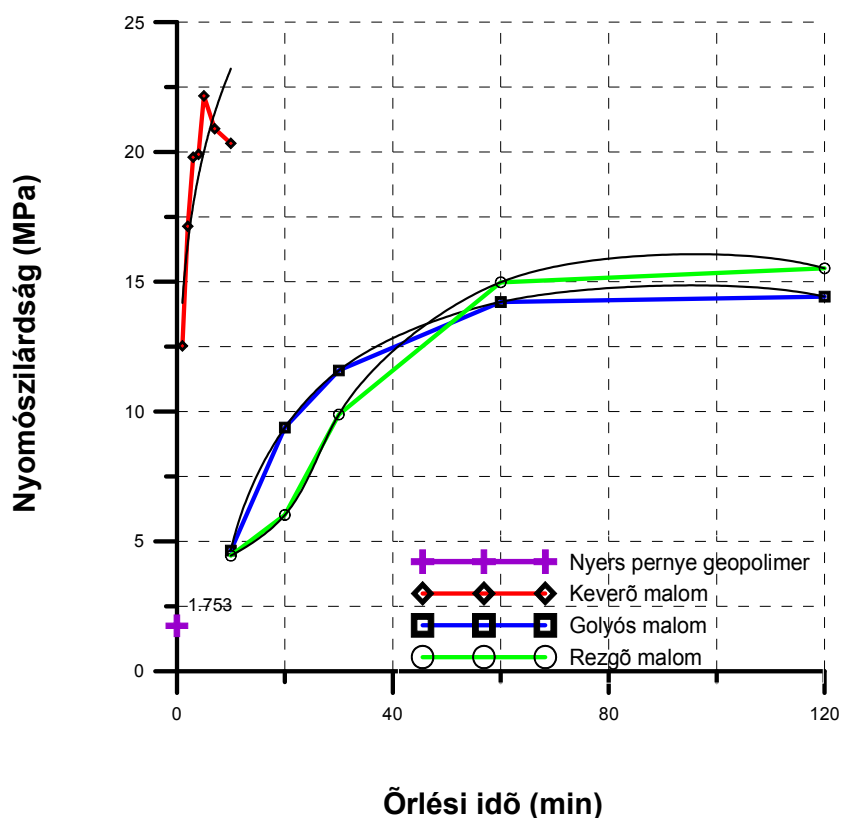
Golyós malom				
Őrlési idő (min)	Nyomószilárdság (MPa)	E (kJ/kg)	SSA (cm ² /g)	X ₅₀
10	4,65	28,235	1312,948	47,198
20	9,385	68,021	1798,176	31,927
30	11,584	101,39	2223,587	23,469
60	14,222	197,647	3232,219	15,582
120	14,43	400,428	10668,085	10,623

Rezgő malom				
Őrlési idő (min)	Nyomószilárdság (MPa)	E (kJ/kg)	SSA (cm ² /g)	X ₅₀
10	4,448	175,844	1257,508	45,368
20	6,019	367,673	1699,271	31,264
30	9,888	567,496	2245,106	21,393
60	14,981	1126,998	3607,052	13,067
120	15,517	2246,004	9539,818	9,706

Keverő malom				
Őrlési idő (min)	Nyomószilárdság (MPa)	E (kJ/kg)	SSA (cm ² /g)	X ₅₀
1	12,534	45,54	2482,979	19,225
2	17,137	84,574	3508,997	12,678
3	19,796	143,126	5730,517	14,65
4	19,905	182,16	10570,213	8,098
5	22,157	227,7	16610,942	6,508
7	20,892	299,263	12133,131	8,089
10	20,328	565,997	21166,565	5,522

6.2.3. Nyomószilárdság és őrlési idő kapcsolata

Az következőkben a geopolimer próbatestek egytengelyű nyomószilárdság vizsgálati eredményeit ábrázoltam az őrlési idő függvényében.



20. ábra: Nyomószilárdság és őrlési idő kapcsolata

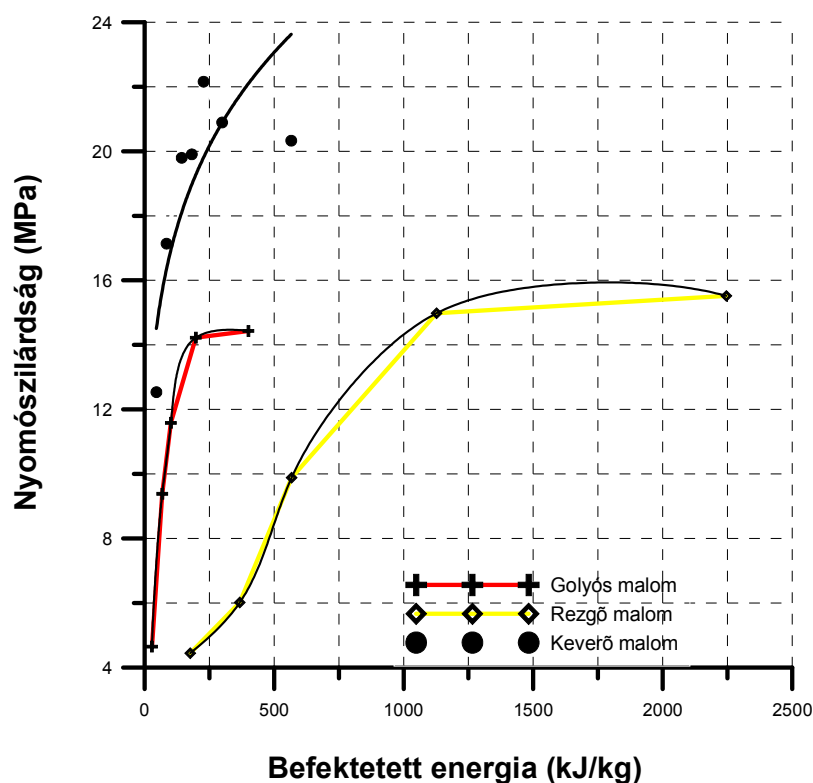
A golyós és rezgő malom által őrlött pernyékből előállított geopolimer nyomószilárdságok növekvő tendenciát mutatnak, közel azonos értékekben. A kezdeti nyers pernyéből előállított geopolimer 1,753 MPa szilárdságot mutatott. A 10 perces geopolimerek közel a háromszorosát produkálta, és ez az őrlési idő növekedésével szintén nőtt. A legnagyobb értékeket a 120 perces őrleményekből készített próbatestek adták, a golyós malom esetében ez 14,43 MPa, míg a rezgő malom esetében ez az érték 15,517 MPa volt, tehát a kezdeti érték majdhogynem 8-9-szerese.

A rezgő malmi pernyét tartalmazó geopolimer nyomószilárdságai a 60 perces őrleményekkel meghaladják a golyós malmi eredményeket. Ezt követően a két grafikon, és a nyomószilárdság értékek közel párhuzamosan emelkednek, majd egy maximumot elérve a görbék letörnek.

Ezzel szemben a keverőmalom eredményei felülmúlják a másik két malom eredményeit. Már az 1 perces őrlményű geopolimerek a kezdeti érték közel 7-szeresét, azaz 12,534 MPa szilárdságot produkált. Az értékek nagy ütemben növekednek az őrlési idő növekedésével, maximumát a 22,157 MPa szilárdságnál érte el. A keverő malom a már 2 perces őrlményéből készült próbatestek meghaladták a golyós és rezgő malmi geopolimerek maximális értékeit.

6.2.4. Nyomószilárdság és befektetett energia kapcsolata

Az következőkben a geopolimer próbatestek egytengelyű nyomószilárdság vizsgálati eredményeit ábrázoltam a felvett energia függvényében.



21. ábra: Nyomószilárdság és befektetett energia kapcsolata

Hasonlóan a korábbi, *Nyomószilárdság és őrlési idő kapcsolata* grafikonhoz, ezen az ábrán is látható, hogy a golyós malom és rezgő malom őrlményeiből előállított geopolimer próbatestek közel azonos ütemben növekvő nyomószilárdság eredményeket adtak. Viszont a rezgő malom esetében a befektetett energia többszöröse nem csak a golyós maloméhoz, de a keverő malom értékeihez is képest.

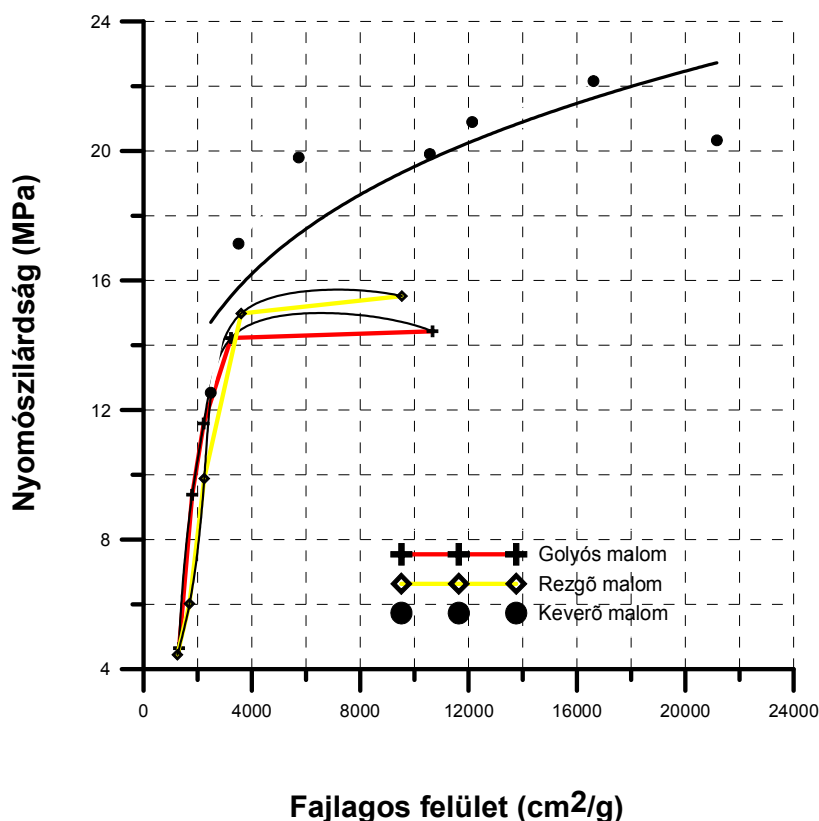
A golyós malom maximális, 120 perces őrlésekor befektetett energia 400,428 kJ/kg, ezzel szemben a rezgő malom maximális értéke 2246,004 kJ/kg, azaz több mint 5-szöröse a golyós maloméénak.

Mind a golyós malom esetében, mind a rezgő malomnál megfigyelhető a görbéken, hogy az értékek folyamatosan növekednek, majd a maximum elérésekor, a görbék letörnek, függetlenül a további befektetett energiától.

A keverőmalom esetében lényegesen nagyobb nyomószilárdság eredmények születtek, a befektetett energia pedig hasonló a golyós maloméhoz. A maximális nyomószilárdság értékhez (22,157 MPa) pusztán 227,7 kJ/kg befektetett energiára volt szükség, ami jóval kedvezőbb a másik kettő malom értékéhez viszonyítva. Ennél a görbénél nem tapasztalható a görbe letörése. További őrlési vizsgálat szükséges, megvizsgálva, hogy előfordul-e a nyomószilárdság csökkenés.

6.2.5. Nyomószilárdság és fajlagos felület kapcsolata

Az következőkben a geopolimer próbatestek egytengelyű nyomószilárdság vizsgálati eredményeit ábrázoltam a mért fajlagos felület függvényében.



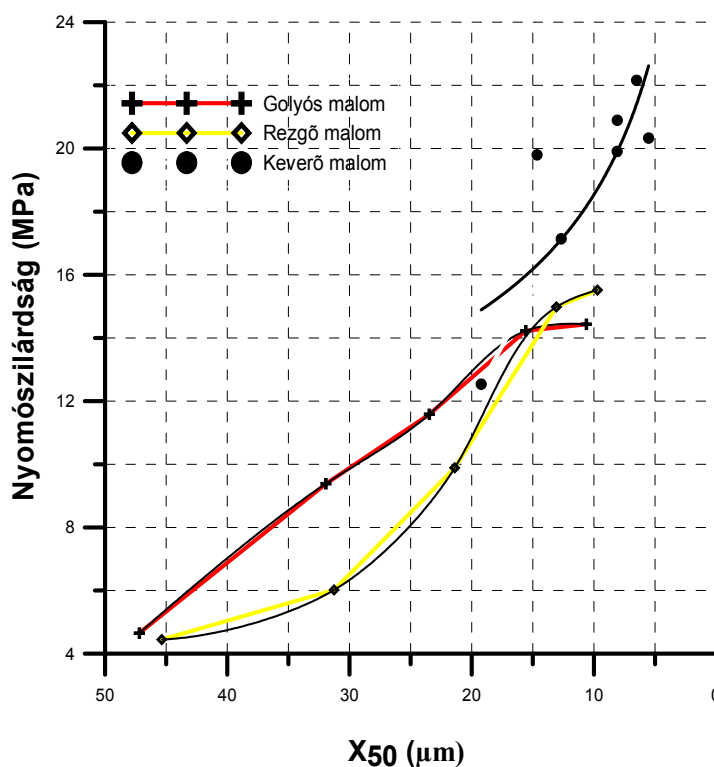
22. ábra: Nyomószilárdság és fajlagos felület kapcsolata

A grafikonon tisztán kivehető, hogy a golyós malmi és rezgő malmi őrleményekből készült geopolimerek fajlagos felület és nyomószilárdság viszonya azonos ütemben növekszik, majd a 60 perces őrleményeknél szétválik a két görbe, a rezgőmalom nagyobb fajlagos felületnél kevésbé, de nagyobb nyomószilárdságot biztosít. Az utolsó mért értékeknél a golyós malom nagyobb fajlagos felület értéket adott, de kisebb nyomószilárdságot, mint az ugyanolyan mérési idejű rezgőmalom. A görbék letörése itt is megfigyelhető.

A keverőmalmi adatok esetében már igen kis fajlagos felületnél nagyobb nyomószilárdságot garantált, mint a korábbi két malomtípus maximális adatai. A nyomószilárdság értékek folyamatosan növekednek, majd elérik a maximális értéket $16610,942 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületnél, és $22,16 \text{ MPa}$ nyomószilárdságnál.

6.2.6. Nyomószilárdság és medián kapcsolata

Az következőkben a geopolimer próbatestek egytengelyű nyomószilárdság vizsgálati eredményeit ábrázoltam lézeres szemcseméret elemzővel mért medián függvényében.



23. ábra: Nyomószilárdság és medián kapcsolata

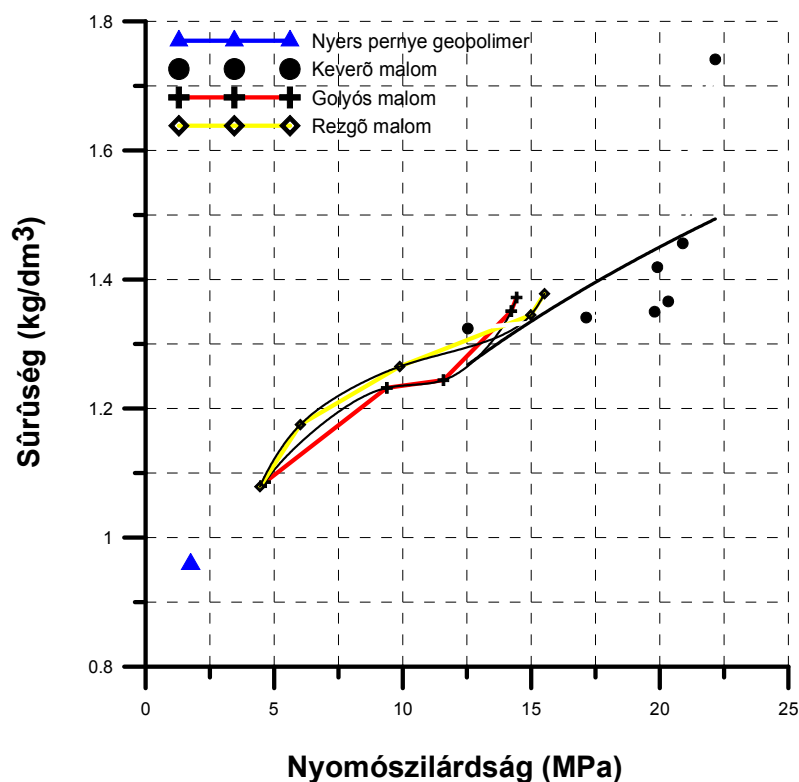
Az őrlési idő növelésével a szemcseeloszlás mediánja folyamatosan csökkent. A nyomószilárdság eredmények a medián csökkenésével folyamatosan növekedtek. A golyós malom esetében ez a növekedés majdhogynem egy lineáris emelkedés, pusztán a végén vagy törés, a növekedés intenzitása visszaszorul. A maximális értéket, 14,43 MPa-t a 10,623 μm -nél éri el.

A rezgő malom eredményei esetében szintén megfigyelhető a növekedés, habár intenzitása az elején kisebb, csupán a vége felé indul meg nagyobb nyomószilárdság értékek kialakulása, leghagyva a golyós malom eredményeit.

A keverőmalom által elért kezdő medián érték jóval kisebb a mási két malom kezdeti mediánjához képest, ellenben a nyomószilárdság eredmények többszörösei. A maximális nyomószilárdság értéket 22,157 MPa-nál veszi fel, amihez 6,508 μm X_{50} tartozik.

6.2.7. Nyomószilárdság és testsűrűség kapcsolata

Az következőkben a geopolimer próbatestek egytengelyű nyomószilárdság vizsgálati eredményeit ábrázoltam geopolimerek testsűrűségének a függvényében.



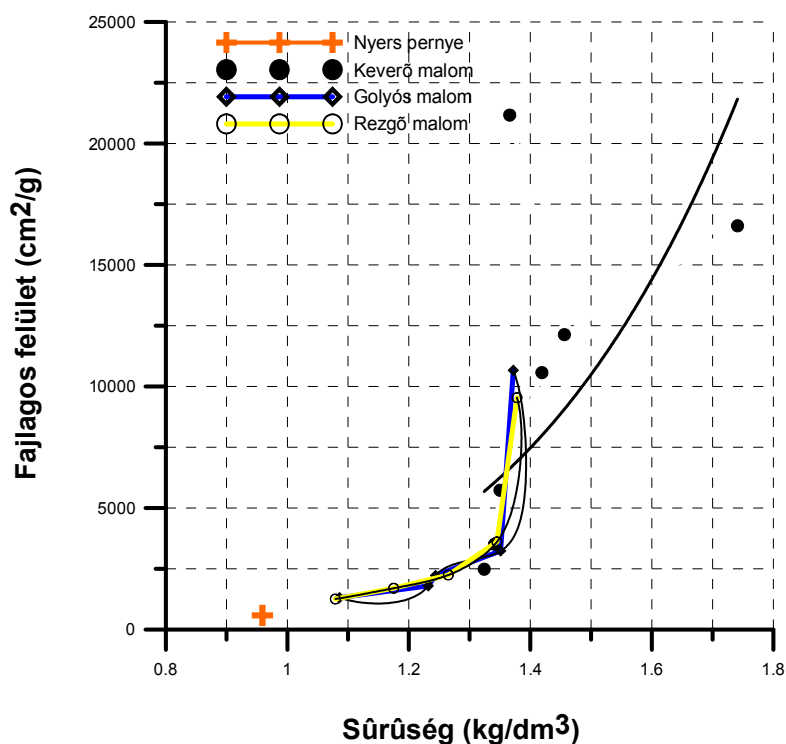
24. ábra: Nyomószilárdság és testsűrűség kapcsolata

A grafikonon megfigyelhető, hogy a kezdeti, nyers öröletlen pernyéből készített geopolimer próbatest víznél kisebb sűrűséggel, és csekély nyomószilárdsággal rendelkezik. A golyós és rezgő malom örleményeiből készült minták által kapott adatok alapján, a két grafikon közel azonos ütemben mozog, azaz ahogy növekszik a sűrűség, úgy növekszik a próbatestek által kapott nyomószilárdságok értékei. Mondhatni egyenes vonalon mozog a sűrűség-nyomószilárdság grafikon, egy kis törés azonban előfordul. A golyó malom esetében a 20 perces örleményből készült próbatesteknél nagyobb sűrűsénövekedés mutatkozik, mint a rezgő malom, hasonló idejű örleményeinél. A sűrűség értékek $1,05 - 1,4 \text{ kg/dm}^3$ között mozognak, a legnagyobb nyomószilárdság 15 MPa -t éri el.

A keverőmalom esetében nagy eltérést lehetett tapasztalni. Az kezdeti sűrűség $1,3 \text{ kg/dm}^3$ felett indul, a végére eléri a közel $1,5 \text{ kg/dm}^3$ értéket. A 2 perces örlemény esetében az elért eredmények már jobb adatokat szolgáltatottak, mint a korábbi két másik malom legjobb eredményei.

6.2.8. Testsűrűség és fajlagos felület kapcsolata.

A kiszámoltam a próbatestek sűrűségét, és az elért fajlagos felület függvényében ábrázoltam ezeket. A kapott grafikon a következő ábra szemlélteti.



25. ábra: Testsűrűség és elért fajlagos felület kapcsolata

A kezdeti nyers pernye alacsony sűrűség és fajlagos felületét már az első őrlemény adatai megelőzik. A golyós malom és rezgő malom esetében a görbe kis sűrűségről és alacsony fajlagos felületről indul, és egy közel exponenciális görbeként fut fel. Azonban elérve az $1,4 \text{ kg/dm}^3$ értéket, a görbe fajlagos felületre nézve tovább emelkedik, azonban sűrűség tekintetében visszakanyarodik.

A keverőmalom esetében nem tapasztalható visszakanyarodás, ellenben a görbe közel egy egyenest mutat, szinte lineárisan nő a fajlagos felület a testsűrűséggel. Várható volt, hogy itt is meghaladja a másik két malom eredményeit, a maximális sűrűséghez több mint 22000 kJ/kg fajlagos felület tarozik.

7. Összegzés

TDK dolgozatom célja a pernye mechanikai aktiválásának geopolimerek szilárdságára gyakorolt hatásának vizsgálata és az őrlési hatékonyság tanulmányozása volt három különböző malomtípust alkalmazva, változtatva az őrlési időt, és mérve a felvett energiát. Az egyes őrleményeknek mértem a fajlagos felületét, a szemcseméret eloszlását, mediánját, majd grafikonokon ábrázoltam az egyes mért értékek közötti összefüggéseket..

Az őrleményekből nátron-lúg felhasználásával geopolimer próbatesteket készítettem, amiket egy hetes korban egytengelyű nyomószilárdság vizsgálatoknak vetettük alá. A kapott nyomószilárdság értékeket szintén grafikonokon ábrázoltam.

Megállapítottam, hogy:

- az őrlési idő növelésével mindhárom malom őrleményeinek a szemcseméret eloszlásai finomodtak, a görbék egyenletesen balra tolódtak. A keverőmalomnál minimális aggregációt tapasztaltam.
- A keverőmalom esetében jóval kedvezőbb eredményeket kaptunk, mint a másik két malomtípus alkalmazása esetén. Mind a fajlagos felület, mind a szemcseméret eloszlás, mind a medián, és felvett energia esetében, jóval kedvezőbb értékek születtek, messze meghaladták az előzőek eredményeit, azaz energetikailag hatékonyabb őrlést valósítottunk meg a keverőmalomban, mint a másik két malomtípusban.
- A pernye mechanikai aktiválása által, az őrleményekből készített geopolimer próbatestek nagyobb szilárdságot mutattak, mint a mechanikailag nem aktivált (nyers) pernyéből készültek.
- A nyomószilárdság eredményeknél, hasonló görbék születtek. A golyós és rezgő malom esetében a felvette energia függvényétől eltekintve, közel azonosak az eredmények. A nyomószilárdság értékek, egy maximum szint elérése után megtörtek, és visszaestek. A nyomószilárdság értékek nem nőttek tovább. Ezek az értékek a golyós malom esetében 14,43 MPa, rezgő malom esetében 15,52 MPa voltak.
- A keverőmalom esetében újfent kiemelkedő eredmények születtek, meghaladják, az előző két malom által mért nyomószilárdságokat. Ennél a malomnál azonban nem volt tapasztalható a görbének a hanyatlása, folyamatosan növekedett a szilárdság érték. A kísérleteim során elért maximum

nyomószilárdság 22,16 MPa volt. További vizsgálat tervezendő, megállapítva, hogy itt is beáll-e egy maximum érték, és letörik-e a görbe.

- A jelenségek magyarázatára tervezzük továbbá a mechanikailag aktivált pernye és a geopolimer próbatestek röntgen diffrakciós (XRD), illetve Scanning Electron Mikroszkópos (SEM), és FTIR, azaz Fourier transzformált infravörös spektroszkópiai módszerekkel történő vizsgálatát.

8. Felhasznált irodalom

- [1] Beliczay Erzsébet, Szabó Zoltán: Az éghajlatvédelem gazdasági eszközei, az emisszió-kereskedelem (Budapest, 2003. május)
- [2] Dr. Mucsi Gábor, Dr. Csőke Barnabás: Erőműi pernye-hasznosítás kutatási tapasztalatai: Hidraulikus kötőanyag és geopolimer előállítása. Bányászati és Kohászati Lapok – Bányászat 144. évf. 3. szám
- [3] Pankucsi Dávid: Pernye alapú mikrokötőanyag előállításának kísérleti vizsgálata, Szakdolgozat, 2012, Miskolci Egyetem
- [4] Molnár Zoltán: Geopolimer előállítása másodnyersanyagokból, Szakdolgozat, 2010, Miskolci Egyetem
- [5] Sanjay Kumar-Rakesh Kumar: Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, Ceramics International 37 (2011), p.: 533–541
- [6] <http://www.vilaglex.hu/Lexikon/Html/AlapErom.htm>
- [7] http://www.meszinfo.hu/view_post.php?RID=25
- [8] Grasalkovits Szandra: Geopolimer kötőanyag előállítását célzó alapkísérletek, Szakdolgozat, 2011, Miskolci Egyetem
- [9] J.G.S. van Jaarsveld and J.S.J. van Deventer: The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals, 1996, Minerals Engineering vol 10, no. 7 pp. 659-669.
- [10] Joseph Davidovits: Geopolymer Chemistry and Applications 3rd edition, july 2011

9. Mellékletek

1. számú táblázat - Golyós malmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai
2. számú táblázat - Rezgő malmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai
3. számú táblázat - Keverőmalmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai
4. számú táblázat - Geopolimer próbatest adatok

1. számú melléklet: Golyós malmi őrlmények szemcse nagyság eloszlásai					
Szemcseméret (μm)	F(x) 10 perces őrlés	F(x) 20 perces őrlés	F(x) 30 perces őrlés	F(x) 60 perces őrlés	F(x) 120 perces őrlés
0,131					0
0,15					0,129
0,172					0,314
0,197					0,572
0,226					0,922
0,259					1,386
0,296					1,988
0,339					2,729
0,389					3,45
0,445					3,974
0,51					4,311
0,584					4,522
0,669					4,662
0,766					4,768
0,877					4,768
1,005					4,886
1,151					5,08
1,318					5,406
1,51				0	5,905
1,729				0,166	6,613
1,981			0	0,447	7,582
2,269			0,117	0,892	8,85
2,599		0	0,31	1,54	10,426
2,976		0,15	0,603	2,418	12,296
3,409		0,383	1,026	3,543	14,444
3,905	0	0,73	1,616	4,937	16,874
4,472	0,166	1,239	2,424	6,648	19,623
5,122	0,45	1,974	3,523	8,753	22,765
5,867	0,92	3,024	5,014	11,356	26,397
6,72	1,669	4,493	7,014	14,58	30,624
7,697	2,799	6,487	9,639	18,532	35,531
8,816	4,406	9,085	12,966	23,269	41,143
10,097	6,572	12,336	17,036	28,783	47,435
11,565	9,376	16,272	21,87	35,038	54,289
13,246	12,721	20,727	27,262	41,791	61,455
15,172	16,409	25,44	32,897	48,684	68,594
17,377	20,228	30,164	38,481	55,386	75,342
19,904	24,032	34,751	43,843	61,689	81,393
22,797	27,764	39,171	48,948	67,523	86,546
26,111	31,451	43,489	53,868	72,892	90,718
29,907	35,173	47,829	58,726	77,817	93,922
34,255	39,054	52,337	63,651	82,296	96,247
39,234	43,265	57,179	68,752	86,296	97,832
44,938	48,036	62,499	74,056	89,774	98,844
51,471	53,468	68,239	79,387	92,678	99,456
58,953	59,554	74,187	84,457	94,986	99,808
67,523	66,114	79,983	88,935	96,725	100
77,34	72,933	85,353	92,666	97,966	
88,583	79,593	89,922	95,492	98,798	
101,46	85,527	93,409	97,403	99,33	
116,21	90,246	95,792	98,563	99,662	
133,103	93,821	97,38	99,247	99,868	
152,453	96,391	98,431	99,646	100	
174,616	98,1	99,116	99,874		
200	99,143	99,554	100		
229,075	99,718	99,83			
262,376	100	100			

2. számú melléklet: Rezgő malmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai

Szemcseméret (μm)	F(x) 10 perc	F(x) 20 perc	F(x) 30 perc	F(x) 60 perc	F(x) 120 perc
0,131					0
0,15					0,124
0,172					0,296
0,197					0,528
0,226					0,832
0,259					1,224
0,296					1,718
0,339					2,302
0,389					2,827
0,445					3,185
0,51					3,403
0,584					3,535
0,669					3,535
0,766					3,535
0,877					3,535
1,005					3,535
1,151					3,667
1,318					3,898
1,51				0	4,263
1,729				0,148	4,799
1,981				0,403	5,561
2,269			0	0,815	6,598
2,599			0,123	1,428	7,947
2,976		0	0,322	2,281	9,628
3,409		0,109	0,627	3,407	11,671
3,905		0,293	1,079	4,855	14,13
4,472	0	0,593	1,735	6,703	17,099
5,122	0,172	1,074	2,677	9,07	20,708
5,867	0,482	1,826	4,018	12,115	25,116
6,72	1,014	2,964	5,898	16,015	30,471
7,697	1,872	4,615	8,463	20,93	36,855
8,816	3,166	6,89	11,832	26,938	44,206
10,097	5,008	9,879	16,09	34,03	52,38
11,565	7,513	13,664	21,309	42,141	61,091
13,246	10,633	18,109	27,3	50,876	69,822
15,172	14,207	22,966	33,732	59,667	77,948
17,377	18,039	27,983	40,267	67,967	81,922
19,904	21,984	33,003	46,688	75,396	90,415
22,797	25,98	37,993	52,918	81,76	94,376
26,111	30,051	43,018	58,987	86,996	96,983
29,907	34,284	48,204	64,969	91,12	98,545
34,255	38,814	53,697	70,911	94,21	99,395
39,234	43,83	59,63	76,784	96,4	99,813
44,938	49,547	66,026	82,406	97,868	100
51,471	56,002	72,661	87,476	98,805	
58,953	63,055	79,131	91,699	99,376	
67,523	70,339	84,953	94,902	99,712	
77,34	77,534	89,885	97,168	99,899	
88,583	84,079	93,652	98,601	100	
101,46	89,4	96,21	99,402		
116,21	93,219	97,777	99,805		
133,103	95,84	98,72	100		
152,453	97,586	99,294			
174,616	98,699	99,646			
200	99,38	99,864			
229,075	99,778	100			
262,376	100				

3. számú melléklet: Keverőmalmi őrlmények szemcsenagyság eloszlásai							
Szemcseméret (μm)	F(x) 1 perc	F(x) 2 perc	F(x) 3 perc	F(x) 4 perc	F(x) 5 perc	F(x) 7 perc	F(x) 10 perc
0,087					0		0
0,1					0,102		0,138
0,115				0	0,265		0,353
0,131				0,11	0,501	0	0,664
0,15				0,264	0,833	0,141	1,104
0,172				0,47	1,279	0,338	1,698
0,197			0	0,737	1,847	0,601	2,46
0,226			0,118	1,066	2,527	0,943	3,382
0,259			0,285	1,462	3,296	1,371	4,427
0,296			0,521	1,923	4,115	1,893	5,536
0,339			0,832	2,435	4,911	2,502	6,622
0,389			1,154	2,88	5,548	3,117	7,529
0,445			1,393	3,195	5,977	3,649	8,177
0,51			1,549	3,399	6,248	4,058	8,622
0,584			1,549	3,532	6,426	4,37	8,94
0,669			1,549	3,532	6,557	4,624	9,192
0,766			1,549	3,532	6,671	4,86	9,424
0,877			1,549	3,532	6,794	5,124	9,682
1,005			1,549	3,654	6,972	5,51	10,037
1,151			1,671	3,879	7,279	6,149	10,619
1,318			1,901	4,282	7,805	7,146	11,564
1,51		0	2,29	4,93	8,636	8,575	12,973
1,729	0	0,148	2,885	5,909	9,877	10,513	14,94
1,981	0,119	0,41	3,759	7,326	11,651	12,993	17,57
2,269	0,318	0,839	4,98	9,274	14,077	15,99	20,904
2,599	0,624	1,491	6,579	11,806	17,214	19,42	24,875
2,976	1,061	2,418	8,552	14,926	21,041	23,157	29,315
3,409	1,655	3,675	10,87	18,596	25,464	27,067	34,007
3,905	2,434	5,336	13,507	22,758	30,338	31,031	38,741
4,472	3,452	7,507	16,455	27,348	35,505	34,952	43,357
5,122	4,788	10,326	19,721	32,292	40,81	38,76	47,743
5,867	6,555	13,948	23,312	37,496	46,095	42,396	51,823
6,72	8,893	18,504	27,209	42,829	51,203	45,811	55,546
7,697	11,945	24,039	31,348	48,114	55,978	48,959	58,875
8,816	15,813	30,44	35,606	53,154	60,295	51,802	61,792
10,097	20,552	37,525	39,851	57,805	64,073	54,318	64,289
11,565	26,207	45,025	43,931	61,884	67,204	56,473	66,326
13,246	32,543	52,371	47,639	65,26	69,692	58,246	67,956
15,172	39,148	58,971	50,821	67,92	71,621	59,68	69,255
17,377	45,582	64,442	53,421	69,945	73,11	60,841	70,308
19,904	51,518	68,695	55,49	71,475	74,286	61,807	71,189
22,797	56,795	71,871	57,139	72,656	75,263	62,65	71,967
26,111	61,389	74,217	58,5	73,619	76,141	63,439	72,703
29,907	65,362	75,984	59,695	74,464	77,003	64,237	73,449
34,255	68,811	77,378	60,834	75,274	77,928	65,113	74,256
39,234	71,866	78,578	62,035	76,125	79,002	66,151	75,18
44,938	74,692	79,728	63,432	77,09	80,327	67,435	76,299
51,471	77,37	80,915	65,132	78,235	81,994	69,057	77,696
58,953	79,958	82,211	67,238	79,626	84,071	71,103	79,455
67,523	82,489	83,669	69,821	81,308	86,551	73,643	81,637
77,34	84,91	85,302	72,909	83,298	89,373	76,721	84,261
88,583	87,222	87,148	76,447	85,573	92,324	80,309	87,223
101,46	89,423	89,169	80,196	87,985	94,959	84,293	90,183
116,21	91,455	91,117	83,757	90,257	96,776	88,184	92,363
133,103	93,382	92,909	87,084	92,266	97,945	91,134	94,149
152,453	95,198	94,709	90,287	94,29	98,838	93,765	95,991
174,616	96,81	96,395	93,215	96,189	99,446	96,115	97,636
200	98,121	97,82	95,687	97,76	99,808	97,908	98,86
229,075	99,07	98,89	97,579	98,89	100	99,05	99,612
262,376	99,668	99,604	98,877	99,604		99,661	100
300,518	100	100	99,599	100		100	
344,206			100				

4. számú melléklet: Geopolimer próbatest adatok								
Malom	Örlési idő	D (mm)	Tömeg	Tessűrűség	Átlag sűrűség	Nyomószilárdság		Átlag nyomószilárdság
			(g)	(kg/dm ³)	(kg/dm ³)	(N)	(Mpa)	(Mpa)
Nyers pernye	-----	36	35,98	0,982		1711	1,682	
	-----	36	34,31	0,936	0,959	1945	1,912	1,753
	-----	36	35,15	0,939		1694	1,665	
Golyós malom	10	36	40,14	1,095		5204	5,115	
	10	36	39,04	1,065	1,086	4736	4,655	4,650
	10	36	40,21	1,097		4253	4,180	
Golyós malom	20	36	43,09	1,176		12097	11,891	
	20	36	46,22	1,261	1,232	8607	8,460	9,385
	20	36	46,17	1,260		7940	7,805	
Golyós malom	30	36	47,75	1,303		10685	10,503	
	30	36	44,04	1,202	1,244	11436	11,241	11,584
	30	36	44,93	1,216		11735	11,009	
Golyós malom	60	36	48,71	1,329		10161	9,988	
	60	36	49,84	1,360	1,351	14580	14,331	14,222
	60	36	49,98	1,364		18667	18,348	
Golyós malom	120	36	51,00	1,392		12711	12,494	
	120	36	49,98	1,361	1,372	16068	15,794	14,430
	120	36	49,80	1,359		15262	15,002	
Rezgő malom	10	36	39,87	1,088		3273	3,217	
	10	36	39,66	1,082	1,079	3671	3,608	4,448
	10	36	39,14	1,068		6633	6,520	
Rezgő malom	20	35,5	41,33	1,177		4534	4,583	
	20	35,5	40,58	1,155	1,175	5404	5,462	6,019
	20	35,5	41,93	1,193		7926	8,012	
Rezgő malom	30	36	46,37	1,265		11391	11,197	
	30	36	46,33	1,264	1,265	8729	8,580	9,888
	30	HIBÁS	-----	-----				
Rezgő malom	60	36	48,53	1,324		19991	19,650	
	60	36	49,32	1,346	1,345	12732	12,515	14,981
	60	36	49,98	1,364		13001	12,779	
Rezgő malom	120	36	51,44	1,404		14951	14,696	
	120	36	50,13	1,368	1,378	14517	14,269	15,517
	170	36	49,86	1,361		17897	17,587	
Keverő malom	1	35	133,77	1,324		11905	12,380	
	1	35		1,324	1,324	13480	14,018	12,534
	1	35		1,324		10773	11,203	
Keverő malom	2	35	135,46	1,341		18140	18,864	
	2	35		1,341	1,341	12488	12,986	17,137
	2	35		1,341		18811	19,562	
Keverő malom	3	35	136,37	1,350		18783	19,533	
	3	35		1,350	1,350	17364	18,057	19,796
	3	35		1,350		20963	21,800	
Keverő malom	4	35	143,38	1,419		20351	21,163	
	4	35		1,419	1,419	23167	24,092	19,905
	4	35		1,419		13906	14,461	
Keverő malom	5	35	175,85	1,741		17364	18,057	
	5	35		1,741	1,741	25249	26,257	22,157
	5	HIBÁS		1,741				
Keverő malom	7	35	147,13	1,456		19590	20,372	
	7	35		1,456	1,456	15593	16,215	20,892
	7	35		1,456		25088	26,089	
Keverő malom	10	35	133,00	1,366		14483	14,061	
	10	35		1,366	1,366	23879	24,832	20,328
	10	35		1,366		20281	21,090	