



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2021**



**Kohósalak, vörösiszap és nagy energiájú őrléssel feldolgozott
üveghulladék tartalmú alkáli aktivált cementek fejlesztése**

Készítette: Pintér László Kristóf

Témavezetők: Dr. Korim Tamás, Boros Adrienn

Mérnöki Kar, Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ,
Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2021. 04. 19.

Tartalmi összefoglaló

A hagyományos cementek és a belőlük készülő betonok a modern építészet legjelentősebb kötő- és építőanyagai, azonban előállításuk rendkívül energia- és anyagigényes. A természeti erőforrások túlzott kihasználása mellett a cementgyártás jelentős részét adja a világ CO₂ kibocsátásának, ezért felmerül az igény új, kisebb előállítási energiaigényű és alternatív összetételű kötőanyagok létrehozására.

Egy ilyen alternatíva lehet az alkáli aktivált cement (AAC), amelynek nagy előnye, hogy ipari hulladékok is alkalmasak az előállításához, emellett lehetővé teszi számos más, veszélyes hulladék megkötését is. Kémiai tulajdonságai, illetve kötősszerkezete eltér a hagyományos cementétől, de fizikai tulajdonságai hasonlóak, néhány esetben jobbak.

Munkám során célom volt olyan granulált kohósalak és vörösiszap alapú alkáli aktivált kötőanyag létrehozása és szerkezetének vizsgálata, amelyben a lehető legtöbb ipari hulladékot felhasználva és a gazdaságossági szempontokat is figyelembe véve a mechanikai tulajdonságok a legkedvezőbbek. Töltőanyagként mész-nátron üveghulladékot használtam, amit frakcionáltam, majd a frakciókat az építőanyag minőségű szabványhomok helyettesítésére használtam fel, különböző folyadék/szilárd tömegarányok és a korábbi évek munkája alapján meghatározott optimális aktiváló oldat összetétel és vörösiszap tartalom mellett. A munka további részében az üveghulladékot nagy energiájú őrlésnek vetettem alá, és így azt mechanokémiaileg aktiváltam. Meghatároztam a megfelelő őrlési fordulatszámot és időt, végül kísérleteket végeztem a kiindulási anyagként használt kohósalak azonos paraméterek melletti őrlésével is.

Összefüggést kerestem a kötésállapot, az összetétel, a morfológia és a fizikai sajátságok között, így a fenti kísérletek során készült próbatestek morfológiáját fénymikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam, fázisösszetételüket röntgendiffrakciós, a kialakuló polimer szerkezet kötésviszonyait pedig FT-IR módszerrel határoztam meg, továbbá CT vizsgálatokat is végeztem.

Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés	1
1.1. Alkáli aktivált cementek	1
1.1.1. Kohósalak alapú alkáli aktivált cementek	2
1.2. Alkáli aktiválószerrek	4
1.2.1. A hidroxidionok hatása (pH)	4
1.2.2. A szilikátok hatása	5
1.2.3. A karbonátok hatása	5
1.2.4. A szulfátok hatása	5
1.2.5. A kationok hatása	6
1.3. Vörösiszap	6
1.3.1. A vörösiszap keletkezése - Bayer-eljárás	6
1.3.2. A vörösiszap jellemzői és összetétele	8
1.3.3. A vörösiszap elhelyezési problémái	9
1.3.4. A vörösiszap felhasználási módjai	9
1.4. Vörösiszap és kohósalak alapú cementrendszerrek	11
1.5. Kísérletek üveghulladék felhasználására	12
2. Kísérleti rész.....	14
2.1. Célkitűzés	14
2.2. A felhasznált alapanyagok jellemzése.....	14
2.2.1. Kohósalak	14
2.2.2. Vörösiszap	16
2.2.3. Üveghulladék.....	17
2.2.4. Homok	19
2.2.5. Az aktiváló oldat	19
2.3. A próbatestek előállítása	20

2.4. Alkalmazott műszerek, berendezések, eljárások.....	20
2.5. 7 napos szilárdságvizsgálatok.....	22
2.5.1. A korábbi kutatási munka releváns eredményei.....	22
2.5.2. Kísérletsorozat a homok szitálással szétválasztott üveghulladékkal való helyettesítésére	23
2.5.3. Nagy energiájú őrlés I.: Az optimális fordulatszám meghatározása	30
2.5.4. Nagy energiájú őrlés II.: A megfelelő őrlési idő meghatározása	32
2.5.5. Nagy energiájú őrlés III.: A kohósalak őrlése	36
2.6. 28 napos szilárdságvizsgálatok.....	39
2.7. Nagyműszeres analízis.....	42
2.7.1. Fénymikroszkópos vizsgálat	42
2.7.2. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat	43
2.7.3. CT vizsgálat.....	44
2.7.4. XRD analízis	45
2.7.5. FT-IR mérések.....	49
3. Összefoglalás, jövőbeli célkitűzések	53

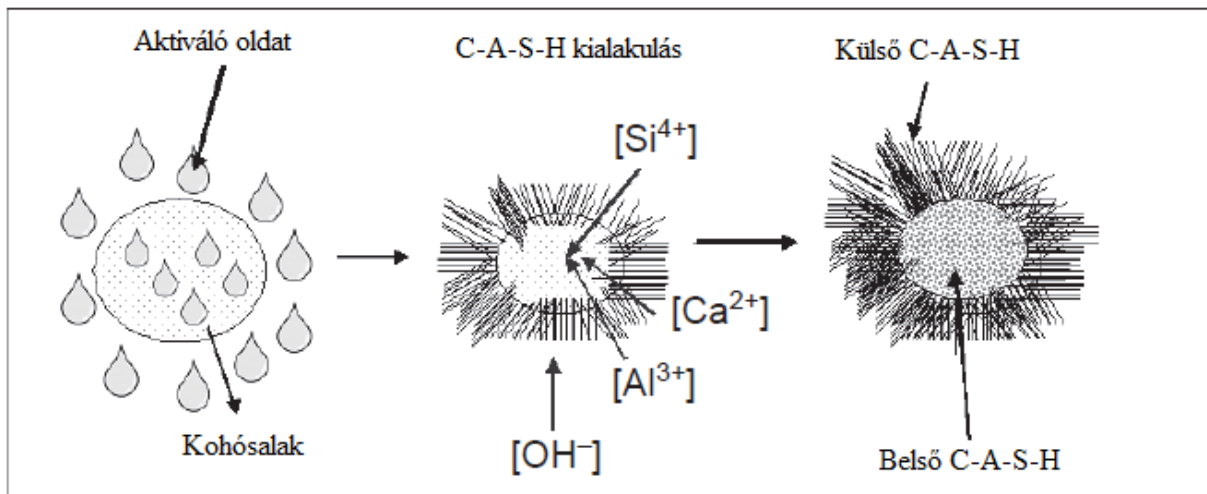
1. Irodalmi áttekintés

1.1. Alkáli aktivált cementek

Az alkáli aktivált cementek felhasználásának kezdete az 1940-es évekig nyúlik vissza, azonban a figyelem középpontjába csak az elmúlt évtizedekben kerültek fokozottabban, elsősorban az ipari hulladékanyagok újrafelhasználása miatt. A jelentősebb kutatások azután kezdődtek, hogy Glukhovsky 1967-ben leírta az alkáli aktivált anyagrendszerek keletkezésének reakciómechanizmusát és kiderült, hogy sok természetes nyersanyag mellett ipari melléktermékek és újrahasznosított alumínium-szilikátok is használhatók alapanyagként (pl. metakaolin, kohósalak, pernye, üveghulladék valamint ezek közül kettőnek vagy többnek a kombinációja) [1, 2].

Az alkáli aktivált cementeket főbb összetevőik (CaO , SiO_2 és Al_2O_3) alapján három csoportba sorolhatjuk:

- $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ rendszer: alapja kalciumban és szilíciumban gazdag anyag, általában kohósalak, amiben a $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ tartalom $> 70\%$ (m/m). Aktiválásához mérsékeltén lúgos közeg szükséges. A fő reakciótermék a C-A-S-H (kalcium-alumínium-szilikát-hidrát) gél, képződési mechanizmusa az **1. ábrán** látható [3].



1. ábra: Kohósalak alapú alkáli aktivált rendszer képződési mechanizmusának vázlata

- $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ rendszer: kalciumszegény, fő összetevői az alumínium és a szilícium. Az ilyen rendszer létrehozására legalkalmasabb anyagok a metakaolin és az F-típusú pernye, ez utóbbi széntüzelésű erőművekben keletkezik. A reakció megindításához a Ca-gazdag rendszerhez képest lényegesen agresszívabb reakciókörülményekre, tömény alkálifém-hidroxid oldatra és 60-200 °C közötti hőmérsékletre van szükség. Ebben az esetben a termék egy háromdimenziós szervesetlen polimer, az N-A-S-H (nátrium-alumínium-szilikát-hidrát) gél, amit geo- vagy szervesetlen polimer névvel szokás megkülönböztetni [4].
- A harmadik rendszer az előző kettő kombinációja, a kevert- vagy hibrid alkáli aktivált cement. Alkotóiban a CaO, SiO_2 és Al_2O_3 tartalom > 20% (m/m). Két csoportjukat különböztethetjük meg, az egyik tartalmaz hagyományos cementet (30% (m/m)-nál kisebb mennyiségben), a másik típus pedig nem. A keletkezett termék összetett, C-A-S-H, illetve (N,C)-A-S-H gélt tartalmaz [5-7].

Kutatási munkám során ipari melléktermékek és hulladékanyagok (granulált kohósalak, vörösiszap és mésznátron üveg) felhasználásával állítottam elő alkáli aktivált cementet, így a továbbiakban ezen anyagokra vonatkozó szakirodalmat mutatom be.

1.1.1. Kohósalak alapú alkáli aktivált cementek

Sok kutatás bizonyította, hogy cementszerű hidratációs termékeket lehet létrehozni különböző eredetű salakok alkáli aktiválása során. A keletkező termékek minősége függ a kiindulási salak típusától (pl. foszfor-, acél- és kohósalak), amelynek kémiai összetételét az alkalmazott technológia határozza meg. Alkáli aktiválás során a leggyakrabban használt nyersanyag granulált kohósalak (GGBFS) [8].

Ez az üvegszerű fémipari hulladék úgy keletkezik, hogy a vasércben található telérközvet (a környezetétől eltérő anyagú, tehát más összetételű és/vagy szerkezetű) savas oxidjai (SiO_2 , Al_2O_3) és a kokszban lévő kénes hamu kb. 1600 °C-os hőmérsékleten reakcióba lép a salakképző mészkő és dolomit bázikus oxidjaival (CaO, MgO), majd az így kapott olvadékot hirtelen 800 °C alá hűtik. Ekkor nincs idő a rendezett kristályszerkezet kialakulására, a megszilárdult anyag üvegszerű, amorf állapotba kerül [9].

A kohósalak fő összetevői % (m/m): CaO (35-40%), SiO_2 (25-35%), Al_2O_3 (5-15%) és MgO (5-10%), nyomokban tartalmazhat egyéb oxidokat (<1%), pl.: SO_3 , Fe_2O_3 , MnO, K_2O . Az összetételből látszik, hogy a salak hálózatképző anionokat - $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ - és hálózatomódosító kationokat - Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} - is tartalmaz [10].

A kohósalak kevés, kristályos fázist tartalmaz, általában gehlenit ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) és akermanit ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) fordul elő, amik mellett jelentős az amorf hányad, ez utóbbit depolimerizált kalcium-szilikátok építik fel. Az amorf rész tartalmazza a salak hidraulikusan aktív részét, míg a kristályos fázisok részben inerte. Néhány kutató (pl. Smolczyk) azt állítja, hogy kis mennyiségű kristályos fázis esetleg növelheti a reakciókészséget, olyan módon, hogy az aktiválás során gócképzőként elősegítik a kötőanyag szerkezet kialakulását [8].

A kohósalak rejtett hidraulikus tulajdonságú anyag, más szavakkal, ha kellően finomra van őrölve és vízzel keveredik, köt, majd megszilárdul. Ekkor a hagyományos cementhez hasonló hidratációs termék alakul ki, habár meglehetősen hosszú idő alatt, a cementszerű végtermékek később jönnek létre és az állandó mechanikai szilárdság beállításához is hosszabb idő szükséges. Azonban amikor aktiválószer is alkalmazunk, a salak gyorsabban hidratálódik és a termékképződés rövidebb idő alatt végbemegy (az aktiválószer ismertetését az 1.2 alfejezet tartalmazza). Wang és Scrivener kimutatták, hogy a salak hidraulikus tulajdonságait a bázikus aktiváló szerek javítják legjobban [8, 11].

A reakciókészséget a részecskeméret is befolyásolja: a 20 mikrométernél nagyobb részecskék nagyon lassan, míg a 2 mikrométernél kisebbek 24 órán belül teljesen elreagálnak az alkáli aktiválószer hatására [12].

Ahhoz, hogy a salak alkáli aktivált cementként felhasználható legyen, az alábbiakban felsorolt feltételek kell megfelelnie:

- kellően finom szemcseméretre kell őrölni és az üveges fázis tartalmának 85-95% (m/m)-ot kell kitennie,
- rendezetlen szerkezettel kell rendelkeznie, mivel minél inkább polimerizált, annál előnytelenebbek a hidraulikus tulajdonságai,
- bázikusnak kell lennie, vagyis a $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$ molarány > 1 (A bázikus salakoknak kedvezőbbek a hidraulikus tulajdonságaik, viszont savas salakot is lehet aktiválni.),
- a fajlagos felületet őrléssel 400-600 m^2/kg -os, vagy annál nagyobb értékre kell beállítani (A fajlagos felület fontos szerepet játszik az aktiválási reakció sebességében és intenzitásában.) [9, 10, 13].

1.2. Alkáli aktiválószer

Az alkáli aktivált cementek előállításához kémiailag aktív nyersanyagok mellett - ahogyan az előző fejezetben már utaltam rá - aktiválószerre is szükség van. Az alumínium-szilikát alapú kiindulási anyagok (pl. pernye vagy metakaolin) esetén aktiválószerként alkálifém-hidroxidokat, alkálifém-szilikátokat vagy a kettő elegyét használják a megfelelő bázikusság biztosítására. Ezzel ellentétben a nagy CaO-tartalmú salak alapú rendszerekben gyenge savak sói (pl. NaCO_3 , CaCO_3 , Na_2S) vagy erős savak sói (Na_2SO_4 vagy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is alkalmazhatók a korábban felsorolt vegyületek mellett [8].

Az aktiváló oldat anionjai fontos szerepet játszanak a szerkezeti reakciókban és meghatározzák a végtermék ásványtani és mikroszerkezeti tulajdonságait. A leggyakrabban előforduló anionok: hidroxid-, szilikát-, karbonát- és kisebb mértékben szulfátionok [8].

1.2.1. A hidroxidionok hatása (pH)

A OH^- ionok az Al^{3+} és a Si^{4+} kationok kioldódását katalizálják oly módon, hogy elősegítik a Si-O-Si és a Si-O-Al kötések felbomlását. A jelenlétük ezen kívül biztosítja a megfelelő pH-t a kezdeti prekursor vegyületek feloldódásához illetve az egymás utáni kondenzációs reakciók végbemeneteléhez [14].

Salakalapú rendszerek aktiválásakor nem előnyös a túlságosan nagy hidroxidion-koncentráció, mivel az alumíniummal és a szilíciummal ellentétben a kalcium oldódása romlik növekvő pH esetén. Ebből következik, hogy a granulált kohósalak aktiválásához használt alkálifém-hidroxid oldat kevésbé lúgos, mint a Ca-szegény rendszereknél alkalmazott [8].

A kohósalak alapú rendszer legjobb aktiválószerai az alkálifém-hidroxidok (elsősorban NaOH) vagy olyan oldható alkálifém-sók, amiknek az anionja (pl. szilikátok, karbonátok vagy szulfátok) reagálni tud a salak Ca^{2+} ionjaival. A megfelelő mechanikai tulajdonságok elérése érdekében az aktiváló oldat koncentrációját 2-5 M közötti értéknek szokás megválasztani [9].

Az olyan lúgoldatok, amikben a Na_2O koncentráció magasabb, mint a salak tömegének 5% (m/m)-a nem növelik a szilárdságot jelentős mértékben, sőt a túl nagy alkálifém tartalom kedvezőtlen is lehet, mivel megnöveli az oldatban lévő sók kicsapódási esélyét, illetve rideggé teszi az anyagot. Természetesen szem előtt kell tartani a gazdaságosságot is: minél nagyobb a koncentráció, annál magasabb az előállítási költség [8].

1.2.2. A szilikátok hatása

A szilikát oldatok - különösen a nátrium-szilikát (Na_2SiO_3 , vízüveg) – a folyadék komponens másik fontos összetevői az alkáli-hidroxidok mellett. Az oldódó SiO_2 jelenléte alapvető fontosságú ezekben a rendszerekben, mert befolyásolja a megmunkálhatóságot, a kötést, a szilárdságot, továbbá részt vesz a gélrendszer és a mikrostruktúra kialakításában is [8].

A salak aktiválásakor a vízüvegnek kettős szerepe van, egyrészt alkáli aktiválószerként vesz részt, másrészt megindítja a nagy szilíciumtartalmú elsődleges gél kialakulását. Ez a gél akkor képződik, amikor az oldódó szilikátok reagálnak a Ca^{2+} ionokkal és létrejönnek a C-S-H/C-A-S-H típusú kalcium-szilikát-hidrátok. Ezen rendszerek kötése rövidebb, a képződő termékek jó kezdeti szilárdságot és szignifikáns zsugorodást mutatnak [11, 15].

1.2.3. A karbonátok hatása

A karbonátok használatát a termék előállítása közbeni kisebb környezeti terhelés indokolja, ugyanis karbonát aktiválószer használatakor a pH érték alacsonyabb, ami biztonságosabb és környezeti szempontból is kedvezőbb. A felsoroltak ellenére kisebb figyelmet kaptak ezek a rendszerek, mivel sokkal lassabban kötnek és alakul ki az állandó szilárdságuk, mint a NaOH vagy vízüveg által aktivált cementekben. Ennek ellenére Kelet- és Közép-Európában már több mint 50 éve használják a karbonát-aktivált kohósalakot alkáli aktivált cementek előállítására [13].

1.2.4. A szulfátok hatása

Aktiválószerként a szulfátok használata a legkevésbé elterjedt, viszonylag kevés kutatás foglalkozik a témával. Salakot telített Na_2SO_4 oldattal viszonylag kis pH (≈ 7) mellett lehet aktiválni, habár a folyamat lassú. Ha gipszet ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) használunk, mellette OH^- ionokra is szükség van a folyamat gyorsításához. Kellően magas pH esetén felszakadnak a kötések a salakban és ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) képződik [9, 13].

1.2.5. A kationok hatása

Az aktiválószerben lévő kationoknak is jelentős szerepük van az alkáli aktiválásban, mivel részt vehetnek a kötésrendszer kialakításában. Fenntartják az optimális pH-t a vizes fázisban vagy gélalkotóként vesznek részt, ahol semlegesítik az elektromos töltést, ami a Si^{4+} és az Al^{3+} ionok cseréjéből adódik [8].

Az alkálifém-kationok katalizátorként viselkednek a hidratáció kezdeti fázisában, ami abban nyilvánul meg, hogy a Ca^{2+} ionokat beépítik a szerkezetbe egy ion-csere folyamat révén [19].

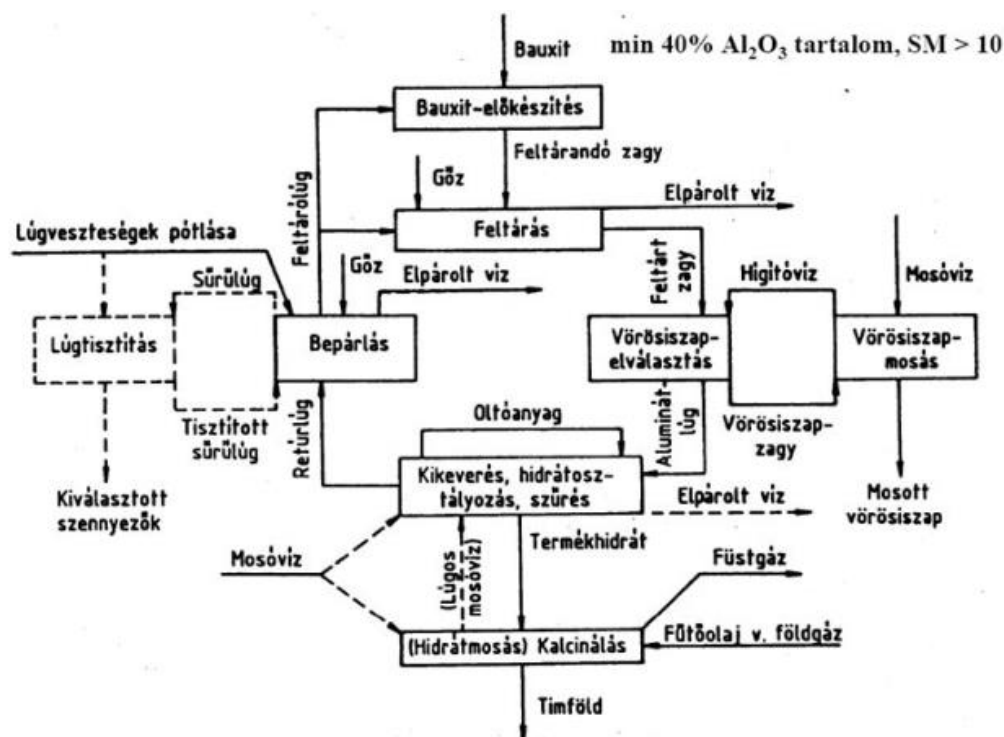
Salaktartalmú rendszerekben aktivátorként NaOH oldatot használva jelentős a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok kioldódása. Azonban KOH alkalmazása esetén kevesebb Mg^{2+} oldódik ki és ennek megfelelően a keletkező termék szerkezete is más lesz [16, 17].

1.3. Vörösiszap

Az alkáli aktivált cementek egy speciális felhasználási területét megcélózva sikeres kísérletek végezhetők a vörösiszap mátrixban történő megkötésére. Az immobilizálási törekvések mellett számos olyan kutatás is létezik, ami a kiindulási anyagként történő felhasználhatóságot vizsgálja. A következő alfejezetek ezen anyag keletkezéséről, összetételéről, jellemzőiről és alkalmazási lehetőségeiről adnak információt.

1.3.1. A vörösiszap keletkezése - Bayer-eljárás

1888-ban Karl Joseph Bayer osztrák vegyész fejlesztette ki az azóta róla elnevezett eljárást, ami világszerte az alumíniumgyártás sarokköve lett. Lényege a bauxit timfölddé (Al_2O_3) való finomítása, ami az alumínium prekursora. A bauxit minőségétől függően általában 1,9-3,6 tonna nyersanyag szükséges 1 tonna timföld előállításához. A folyamat ciklikus, ezért gyakran Bayer-körnek nevezik, négy fontos lépésből áll: feltárás, tisztítás, kicsapás és kalcinálás (**2. ábra**) [18].



2. ábra: A Bayer-eljárás vázlata

Első lépésként a bauxitot megőrlik és NaOH oldatot adnak hozzá, majd tartályokba szivattyúzzák, ahol gőznek és nyomásnak teszik ki; a tartályokban lévő pontos körülmények a bauxit minőségétől függenek. A nátrium-hidroxid reagál az alumíniumtartalmú vegyületekkel telített nátrium-aluminát oldatot létrehozva, mialatt az oldhatatlan szennyeződések egy sűrű, sötétvörös fázist, a vörösiszapot képezik, amit ülepitést követően, a tisztítás során választanak el az oldattól [19].

Az elnyeletést követően a keveréket nyomáscsökkentő tartályokon vezetik keresztül addig, amíg a nyomása atmoszférikus értékre nem csökken. A következő művelet az oldhatatlan vörösiszap elválasztása a tömény nátrium-aluminát oldattól. A durva, nagy szemcséjű anyagok (pl. homok) egy forgó tölcserén keresztül kerülnek elkülönítésre. A finomabb maradékot flokkulálószer hozzáadásával sűrítik, ezáltal javítva az apró részecskék szűrhetőségét. A flokkulálószerrel továbbá lehetővé teszik olyan részecskék eltávolítását is, amik zavarossá tennék az anyagot és kizárólag szűréssel nagyon nehéz, vagy lehetetlen lenne őket kivonni. Az összeállt szennyeződések szövetiszűrőn fogják fel. A megtisztított oldatot hőcserélőkben tovább hűtik, ezzel növelve a túltelítettség mértékét, végül a folyadékot magas, silószerű keverőtartályokba vezetik [19].

Az így nyert oldathoz jelentős mennyiségű $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ot adnak, hogy gyorsítsák a kristálykiválást. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ oltóanyag, kvázi-katalizátor szerepet tölt be, segít megbontani az oldatot. A kivált kristályok egy részét leszűrik és mossák, hogy a maradék oldattól és az esetleges szennyeződéstől megtisztítsák őket, a kristályok másik részét pedig katalizátorként újra felhasználják [19].

Az alumínium-hidroxidot forgó csökemencékben $960\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékleten kalcinálják, ami közben a kötött és a tapadóvíz a kiizzítás hatására eltávozik. A Bayer-eljárás által előállított timföld nagy tisztaságú, csak néhány század százaléknyi vasat és szilíciumot tartalmaz, a fő szennyező a megmaradt oldat (0,2-0,6% (m/m) között) [19].

1.3.2. A vörösiszap jellemzői és összetétele

A vörösiszapot a szűrés után zagy formájában helyezik el, a szilárd fázis általában 10-30% (m/m)-ot tesz ki, a pH-ja pedig 13 körüli. A részecskeméret eloszlást tekintve igen finom anyag, a részecskék 90% (V/V)-a $75\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb, a fajlagos felület pedig kb. $10000\text{ m}^2/\text{kg}$ [18].

A kémiai összetétel a bauxit származási helyétől függően változhat, a főbb alkotók % (m/m): Fe_2O_3 (30-60 %), Al_2O_3 (10-20 %), SiO_2 (3-50 %), Na_2O (2-10 %), CaO (2-8 %) és TiO_2 (~5 %). Nyomokban tartalmazhat: K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn stb. vegyületeket. Nagy mennyiségben tartalmaz kristályos komponenseket, a leggyakoribbak: hematit (Fe_2O_3), gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kalcit (CaCO_3), kvarc (SiO_2), rutil (TiO_2), alumínium-szilikátok. [20].

Az iszapban ezeken kívül egy sor szerves anyag is megtalálható, pl. alkoholok és fenolok, huminsavak, fulvósavak, szénhidrátok. Ezek az anyagok lebomlott szerves részekből származnak és a vörösiszap jellegzetes szagát adják. A Bayer-eljárás során a többségük lebomlik és csak nyomokban mutatható ki, a leggyakrabban előforduló ilyen bomlástermék a nátrium-oxalát [18].

Összefoglalva elmondható, hogy a vörösiszap komplex összetételű anyag, aminek alkotói erősen függenek a bauxit származási helyétől. Ebből adódóan a vörösiszapot olyan anyagcsopornak kell tekinteni, aminek a tulajdonságai a következők:

- a Bayer-eljárás mellékterméke,
- víz alapú szuszpenzió és erősen bázikus,
- fő alkotói a különböző vas-oxidok, ezen kívül számos elemet és vegyületet tartalmaz,
- nagy fajlagos felület és finom részecskeméret-eloszlás jellemzi [18].

1.3.3. A vörösiszap elhelyezési problémái

A vörösiszapot általában gátak által határolt zagytározókba szivattyúzzák, ahol hagyják természetes úton megszáradni (**3. ábra**). A zagytározók szerkezete és építési módja változott az évek során elsősorban az adott elhelyező hely közvetlen környezete miatt, amihez a tervezőknek alkalmazkodniuk kellett. Fontos megjegyezni, hogy e hagyományos lerakási területek építése egyszerű és olcsó volt, azonban a tározók hatása a talajvízre és a környezetre, illetve a tájrehabilitáció nehézségei jelentős változásokat hoztak az elhelyezési gyakorlatban. Az újonnan készült tározók már sokkal biztonságosabbak és kevésbé szennyeznek [18, 21, 22].



3. ábra: Vörösiszap tározó (Stade, Németország)

1.3.4. A vörösiszap felhasználási módjai

A vörösiszap hasznosításával a kezdetektől fogva sok tanulmány foglalkozott, a kutatások első évtizedében, 1967-77 között 193 került publikálásra. A felhasználási módok között találhatók kohászati és fémvisszanyerési kísérletek (vas és ebből következően acélgyártás, titán, alumínium és alkálifémek és az egyéb nyomokban előforduló elemek - főleg ritkaföldfémek - visszanyerése), katalízis során történő alkalmazások (pl. tetrakloroetilén előállítása), kerámiakészítési lehetőségek (általános kerámiák, szaniterek, speciális csempek és üvegek, mázak, ferritek) és egyéb közvetlen hasznosítások (hulladékkezelésben, mint töltőanyag és műtrágya stb.) [23-25].

Az építőipari alkalmazások elsősorban téglá, könnyű töltőanyag, tető- és padlóburkoló lap, útalap és cementgyártás területeire összpontosítanak. A vörösiszap felhasználása a felsorolt termékek gyártásában két szempontból is előnyös lehet, egyrészt a tömeggyártás megoldása a hulladékproblémát, másrészt az iszapot, mint alapanyagot lehetne hasznosítani, nem pedig adalékként. [23-25].

Útépítésnél a vörösiszap országút- és járdaépítésben, bitumenkeverékekben és töltőanyagként is felhasználható. Az ilyen fajta munkálatokban a vörösiszapot alapanyagként alkalmazzák, mivel minőségileg és költség tekintetében is versenyképes. Használata különösen vonzó, mivel az építés során csak egyszer jár nagyobb volumenű földmunkával. A szárított iszapot megfelelő kötőanyaggal keverve kiváló útépítő alapanyag áll elő, amit már néhány helyen a gyakorlatban is használtak: Franciaországban, Görögországban, Ausztráliában, Braziliában és Kínában [26].

A kínai Shandong tartományban Qi munkája alapján egy 15 m széles és 4 km hosszú próbautat építettek főleg vörösiszap felhasználásával. Az útalap stabilitása és a burkolat minősége is megfelelt az országutakra vonatkozó szabványnak [27, 28].

Jitsangian és Nikraz szárított vörösiszap mellett pernyét, meszet és vizet használt és egy újfajta, puccolánszerű útalapot hozott létre. A pontos összetétel % (m/m)-ban: 70% vörösiszap, 25% pernye és 5% mész. Az eredmények azt mutatták, hogy a kifejlesztett keverék megfelelt az ausztrál szabványnak, sőt, a tulajdonságai kedvezőbbek voltak, mint a hagyományos útalapnak [29].

Ekrem a vörösiszap és a pernye felhasználhatóságát vizsgálta nehéz agyagtermékek előállításában, ahol az iszap az előkészítésnél stabilizáló anyagként funkcionált. A kísérletek azt mutatták, hogy az új eljárással készített, tömörített vörösiszap és vörösiszap-cement tartalmú agyagminták kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeztek, mint a természetes agyagminták. Ebből következik, hogy az új összetételű agyagok sikerrel használhatók geotechnikai területen [30].

A hagyományos alapanyagok alternatívájaként a vörösiszap sikerrel alkalmazható téglagyártásban, mert csökkenti az alapanyagköltséget. Két kutatócsoport egymástól függetlenül számolt be vörösiszap és pernye felhasználásával előállított égetett tégláról, amiben kötőanyagként cementet és meszet használtak [31, 32].

A gázbeton egy újfajta porózus építőanyag, hőszigetelő képessége mellett tűzálló és jó szeizmikus ellenálló képessége is van. A vörösiszapos gázbeton összetétele % (m/m): 15% cement, 12-15% mész, 35-40% vörösiszap és 33-35% szilíciumhomok. Nyomószilárdsága és testsűrűsége megfelel a kifejlesztő ország, Kína szabványainak. Előállítása teljesen azonos a hagyományos gázbetonéval, azonban attól olcsóbb, mivel ipari hulladékanyag hasznosítható benne [33].

Meg kell azonban jegyezni, hogy a fentebb említett felhasználási területek minden felsorolt előnyük ellenére sem terjedtek el széleskörűen, aminek fő oka a vörösiszap erősen lúgos kémhatása. A nagy pH rövid idő alatt korrodálja a gépek, berendezések főként vastartalmú szerkezeti részeit, így a gyártás rentabilitása kérdésessé válik. A kötőanyagként történő alkalmazás esetén az a probléma nem jelentkezik, ez a terület biztató lehetőségeket kínál.

1.4. Vörösiszap és kohósalak alapú cementrendszerek

Számos kutatás számolt be olyan alkáli aktivált kötőanyagokról, amiknél a kiindulási anyagok között vörösiszap is fellelhető. A vörösiszapban található dikalcium-szilikát a hagyományos cementklinker egyik fő összetevője is, tehát az iszap kristályosítóként tud viselkedni az újonnan létrejövő rendszerben. Alkalmazásával nem csupán a cementgyártás energiaigénye csökkenthető, hanem a szilárdság is növelhető, illetve a végtermék ellenállóbbá válik a szulfátokkal szemben [34].

Pan és munkatársai salak és vörösiszap, illetve szilárd alkáli aktivátor felhasználásával készítettek alkáli aktivált cementrendszert, ami kiemelkedő tulajdonságokkal rendelkezik: nagyon gyors kötés (62 percnél kezdődött és 95 percnél fejeződött be), rendkívül nagy nyomószilárdság érték (a 28 napos nyomószilárdság elérte a 125 MPa-t is), továbbá korróziórezisztencia [35].

Liang és Zhong cement-vörösiszap bázisú betont állítottak elő, aminek a nyomó- és hajlítószilárdság értékei megközelítették, sőt, néhány esetben meg is haladták a hagyományos betonét: a 28 napos nyomószilárdság 30-40 MPa, a hajlítószilárdság 4,5-5,5 MPa között mozgott [36, 37].

Bayat és munkatársai hőkezelt vörösiszapot és kohósalakot felhasználva hoztak létre alkáli aktivált rendszert, és azt találták, hogy az 550 °C-on kezelt iszap adja a legjobb szilárdságot abban az esetben, ha a kohósalak mennyiségének 20% (m/m)-át helyettesítik vele [38].

Egy Cheng által vezetett kínai kutatócsoport szintén vörösiszapot és kohósalakot felhasználva fejlesztett cementrendszert azzal a lényeges különbséggel, hogy aktiváló oldatnak kizárólag ipari fűrófejek hűtőfolyadékát alkalmazták és sikerült 16 MPa nyomószilárdságot elérniük. A kioldási kísérlet kimutatta, hogy a hűtőfolyadékban található nehézfém-ionok nagy része immobilizálódott, többségük koncentrációja a kimutatási határt sem érte el [39].

1.5. Kísérletek üveghulladék felhasználására

A kiindulás anyagok és az aktiválószerke mellett a töltőanyagok is fontos szerepet játszanak mind a klasszikus, mind pedig az alkáli aktivált kötőanyagok előállításában. Ezekben az anyagrendszerekben az építőanyag minőségű szabványhomok helyettesíthető üveghulladékkal, továbbá az kellően finomra őrölve képes lehet elreagálni az alkáli aktiváló oldattal, és beépülni a gélszerkezetbe nagy SiO_2 tartalma és üveges állapotából adódóan nagy amorf hányada miatt. Beépülve jobb tulajdonságokat kölcsönöz a cement-rendszernek, pl.: jobb megmunkálhatóság, javuló hővezető-, és kémiai ellenállóképesség, tűzállóság [40].

Torres-Carrasco és Puertas munkájuk során F-típusú pernyét használtak szilárd komponensként, és három féle aktiválási módszert hasonlítottak össze: 8 M NaOH oldat; 10 M NaOH oldat + 15% (m/m) vízüveg; 10 M NaOH + üveghulladék különböző koncentrációban. A legjobb nyomószilárdsági értéket (37 MPa) a 10 M-os NaOH oldattal készült 15 g/100 ml koncentrációjú üvegoldattal aktivált cement alapú próbatestek mutatták. Ezen felül röntgendiffrakciós módszerrel zeolit-típusú fázisokat (pl. Na-chabazitot) mutattak ki a végtermékben, ezzel bizonyítva, hogy az aktiváló oldat SiO_2 tartalmának egy része beépült a gélszerkezetbe [41].

Vinai és Soutsos előbbi eljáráshoz hasonlóan dolgoztak azzal a különbséggel, hogy F-típusú pernye mellett kohósalakot is használtak. Az aktiválás körülményei, a szilárd alapanyagok előkészítése és a bemérési arányok nagyon sokfélék voltak. Általánosan elmondható, hogy az üvegtartalmú aktiváló oldattal készült cementek szilárdsága (40-50 MPa) megközelítette a vízüveggel és NaOH-dal aktivált rendszerekét, és meghaladta a csak NaOH-dal kezeltét [42].

Tchakouté kutatócsoportja az üveghulladékot golyósmalomban őrölte, majd az őrlemény, NaOH és víz keverékéből készítettek aktiváló oldatot, szilárd alapanyagként pedig metakaolint alkalmaztak. Az így előállított próbatestek nyomószilárdsága 7 napos korban 22,9 MPa, 56 napos korban pedig 39,7 MPa. A hagyományos módon aktivált (NaOH + vízüveg) rendszerekhez képesti nagyobb szilárdság a geopolimerizáció kezdeti szakaszában jelenlévő nagyobb Si-ion koncentrációra vezethető vissza [43].

He és munkatársai üvegport, kohósalakot és hagyományos cementet felhasználva készítettek alternatív kötőanyagot, aktiváló oldatként vízüveg és NaOH elegyét alkalmazva. Munkájuk során a legmagasabb elért szilárdság 28 napos korban 25 MPa, 90 napos korban pedig 35 MPa körüli volt[44].

Toniolo és munkatársai az tűzték ki célnak, hogy alumíniumforrásként csak vörösiszapot használva, kizárólag NaOH tartalmú aktiváló oldattal, töltőanyagként mészhátion üveget alkalmazva hozzanak létre nagy szilárdságú terméket. A kísérletek eredményeként sikerült 45 MPa nyomószilárdságú terméket létrehozniuk, azonban a módszer hátránya, hogy a rendszernek nagyon hosszú a kötésiideje (10 nap) [45].

Egy kolumbiai kutatócsoport munkája során metakaolin alapú, TiO_2 tartalmú fotokatalitikusan aktív rendszert hoztak létre, amiben a homokot 0, 50 illetve 100% (m/m)-ban őrölt üveghulladékkal helyettesítették. Rendszer ugyan vörösiszapot nem tartalmazott, de jelen kutatás szempontjából mégis értékes információkkal szolgált, mivel megmutatta, hogy az üveghulladék elreagált az aktiváló oldattal (kálium-szilikát és kálium-hidroxid), ezzel komplexebb geopolimer mátrix jött létre és minimálisan a nyomószilárdság is növekedett [40].

2. Kísérleti rész

2.1. Célkitűzés

Munkám során granulált kohósalak és vörösiszap alapú alkáli aktivált cementeket (AAC) állítottam elő. Céлом az volt, hogy az előző évek alatt kidolgozott optimális vörösiszap mennyiség és aktiváló oldat összetétel mellett az üveghulladékot az alkáli aktivált rendszerbe építsem. Mindamellet, hogy az üveg töltőanyagként az eddig használt szabványhomok alternatívájaként szerepelhet, nagy energiájú őrlés révén mechanikailag aktiválható, ezáltal elősegítve a szilárdságnövekedést.

Első kísérletsorozatomban az építőanyag minőségű szabványhomok helyettesítésére frakcionált mész-nátron üveghulladékot alkalmaztam. Állandó aktiváló oldat összetétel és vörösiszap tartalom mellett változtattam az üveg bedolgozásához szükséges folyadék/szilárd tömegarányokat. Második kísérletsorozatomban a szilárdság növelésének érdekében a 250-500 μm közötti üvegfrakciót nagy energiájú őrlésnek vetettem alá, amely során meghatároztam a megfelelő őrlési fordulatszámot és időt. Végül kísérletet tettem a kiindulási anyagként használt kohósalak azonos paraméterek melletti őrlésére.

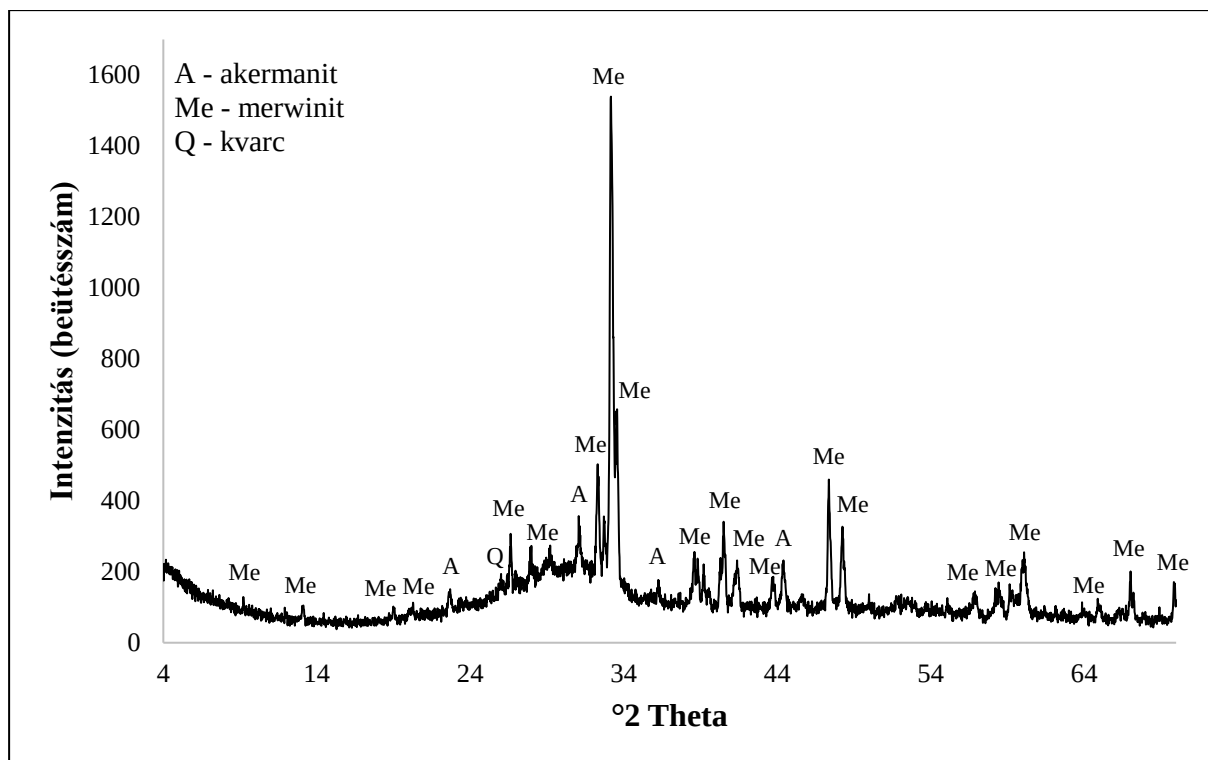
2.2. A felhasznált alapanyagok jellemzése

Kísérleteim során a következő alapanyagokat használtam:

- dunaújvárosi granulált kohósalak,
- ajkai vörösiszap
- mész-nátron üveghulladék
- szabványhomok
- analitikai tisztaságú, szemcsés NaOH,
- vízüveg oldat,
- desztillált víz.

2.2.1. Kohósalak

A kohósalak származási helye Dunaújváros, az ISD DUNAFERR Zrt. vasműve. Az általam használt salakot már több korábbi kutatásban is felhasználták az Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken, annak minőségi és mennyiségi összetétele röntgendiffrakciós (XRD/EDX) eljárással (4. ábra és 1. táblázat), és Rietveld analízissel került meghatározásra (2. táblázat).



4. ábra: A kohósalak röntgendiffrakciós felvétele

1. táblázat: A kohósalak oxidos összetétele

Oxidos összetétel	Mennyiség [% (m/m)]
SiO ₂	40,4
CaO	40,0
Al ₂ O ₃	7,4
MgO	7,2
SO ₃	2,3
MnO ₂ , TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O	2,7

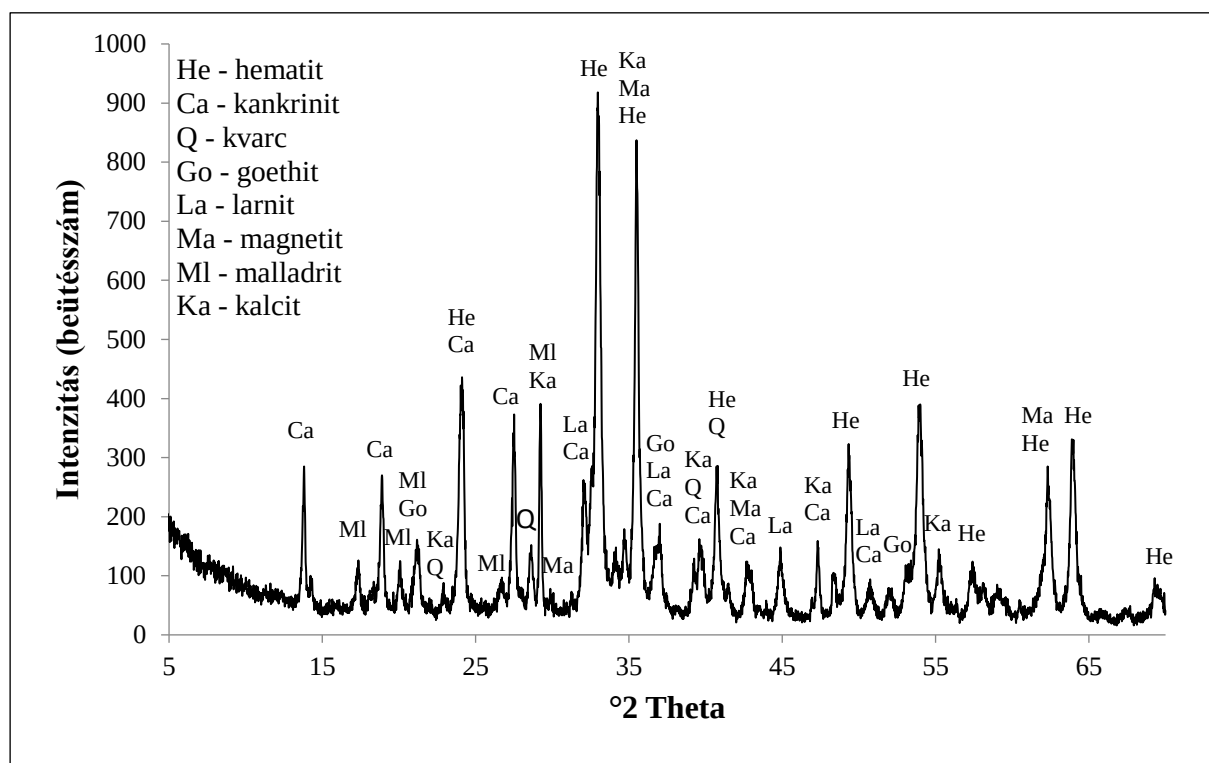
2. táblázat: A kohósalak fázisösszetétele

Kristályos fázisok	Mennyiség [% (m/m)]
merwinit Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	8
akermanit Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	1
amorf fázis	91

A kohósalakban a fő kristályos fázis a merwinit, ami mellett kisebb mennyiségben akermanit is található. A 90% (m/m) feletti amorf fázis lehetővé teszi a felhasználást AAC-ekben.

2.2.2. Vörösiszap

A munkám során használt vörösiszap a MAL Magyar Alumínium Termelő és Kereskedelmi Zrt. ajkai zagytározójából származik. Az előkísérletek során elkészült az iszap XRD felvétele (5. ábra) és Rietveld analízissel - a salakhoz hasonlóan - meghatározásra került az egyes kristályos fázisok mennyisége is (3. táblázat).



5. ábra: A vörösiszap röntgendiffrakciós felvétele

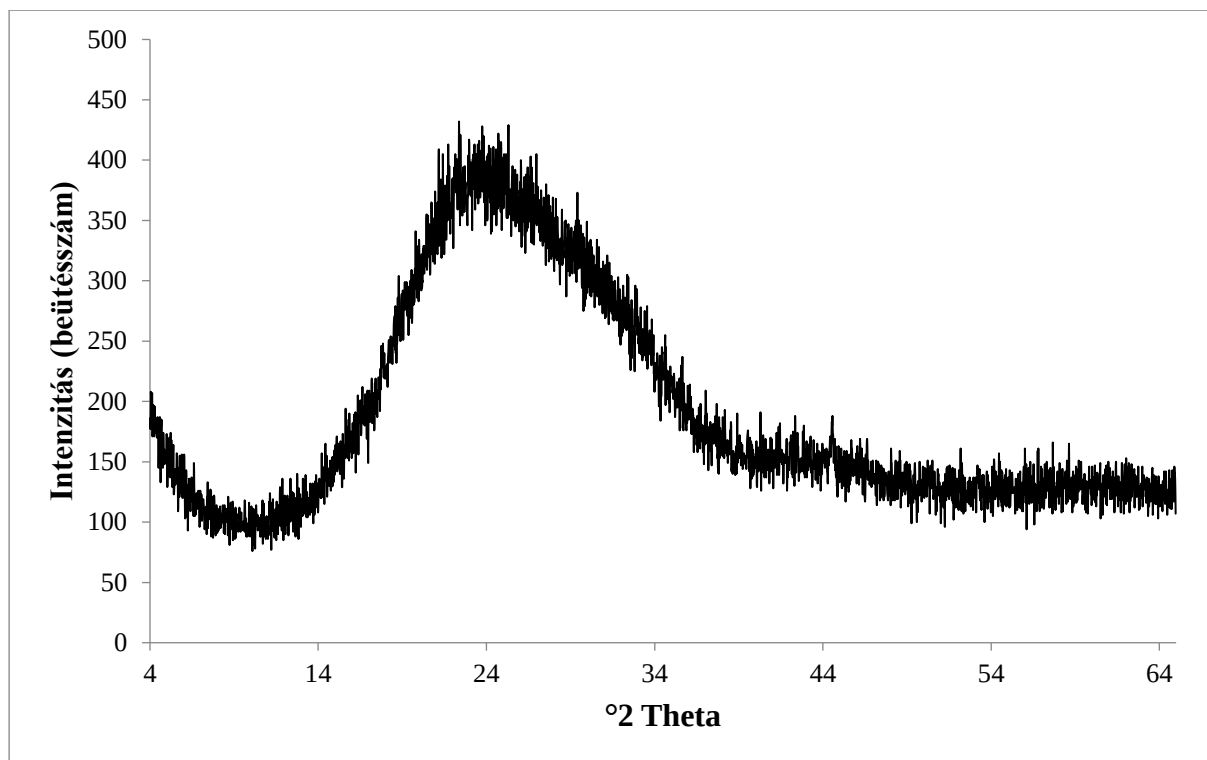
3. táblázat: A vörösiszap fázisösszetétele

Kristályos fázisok	Mennyiség [% (m/m)]
hematit Fe_2O_3	38,04
kankrinit $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	11,79
kvarc SiO_2	5,67
goethit $\text{FeO}(\text{OH})$	5,56
larnit $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	5,45
magnetit Fe_3O_4	5,01
malladrit Na_2SiF_6	3,00
kalcit CaCO_3	2,56
amorf fázis	22,91

A vörösiszapban a fő kristályos fázisok a hematit és a kankrinit, ami mellett kisebb mennyiségben kvarc, goethit, larnit, magnetit, malladrit és kalcit található. Az amorf fázis mennyisége 22,91% (m/m), ami – a kohósalakhoz hasonlóan – a vörösiszap esetén is lehetővé teszi az AAC-ekben történő felhasználhatóságot.

2.2.3. Üveghulladék

Az általam használt mész-nátron üveghulladékot az Anyagmérnöki Intézeti Tanszék bocsátotta a rendelkezésemre. Az üveg XRD felvétele a **6. ábrán**, oxidos összetétele pedig a **4. táblázatban** látható.



6. ábra: Az üveghulladék röntgendiffrakciós felvétele

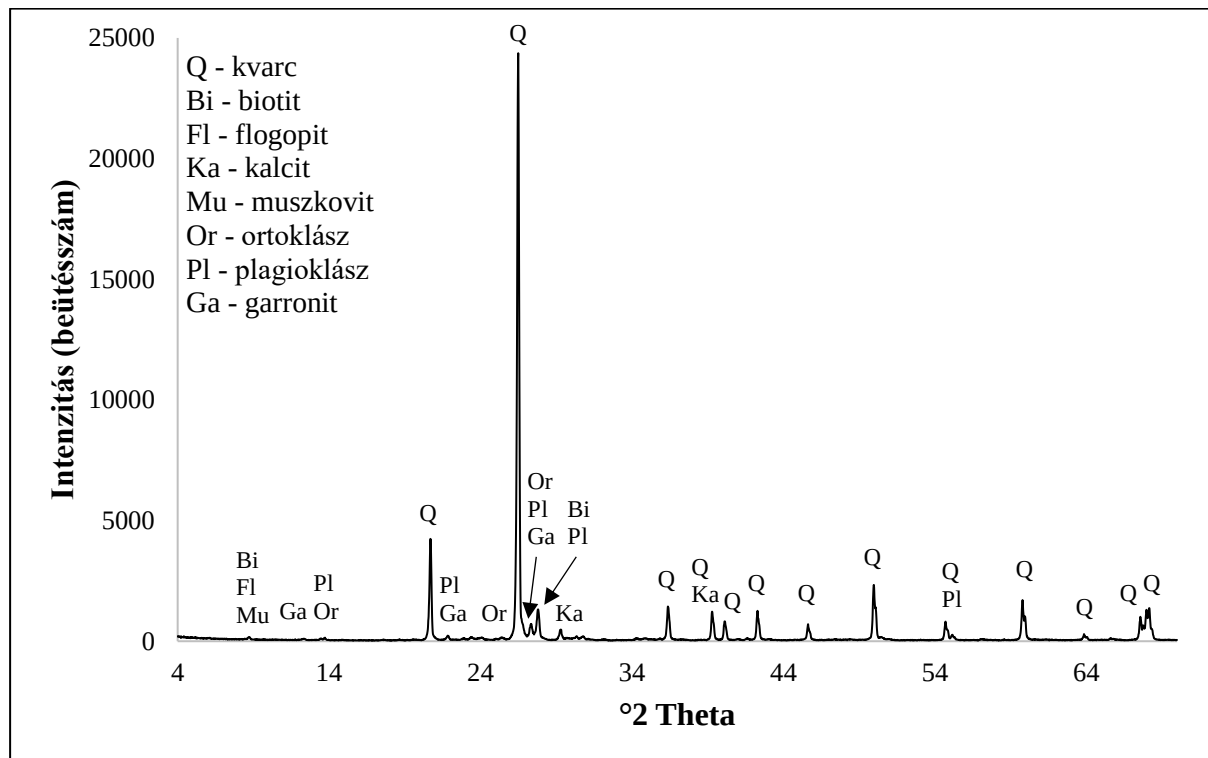
4. táblázat: Az üveghulladék oxidos összetétele

Oxidos összetétel	Mennyiség [% (m/m)]
SiO ₂	70,64
Na ₂ O	16,84
CaO	5,79
Al ₂ O ₃	3,77
MgO	2,14
K ₂ O	0,82

Az XRD felvétel alapján megállapítható, hogy az üveg nem tartalmaz kristályos fázist, mivel teljes mértékben amorf.

2.2.4. Homok

A kísérletsorozatok alatt összehasonlító vizsgálatok céljából standard mintákat is készítettem, ehhez szabvány kvarchomokot (Lasselsberger-Knauf Kft.) használtam (maximum 2 mm-es szemcseméret). XRD segítségével meghatározott fázisösszetétele a **7. ábrán** látható.



7. ábra: A szabványhomok röntgendiffrakciós felvétele

A vizsgálat megmutatta, hogy a homokot nyomokban vastartalmú vegyületek, kalcit és egyéb szilikátok szennyezik.

2.2.5. Az aktiváló oldat

Az aktiváló oldat desztillált vizet, kereskedelmi forgalomban kapható (Kemikál Építőanyagipari Zrt., Be°: 35,7-38,0) vízüveget (Na_2SiO_3 , nátrium-szilikát) és szemcsés NaOH-ot (Scharlab) tartalmazott, összetétele a kísérletek során állandó volt. A vízüveg kémiai összetételét az **5. táblázat** tartalmazza.

5. táblázat: A vízüveg összetétele

Komponens	Mennyiség [% (m/m)]
H ₂ O	64,6
SiO ₂	28,6
Na ₂ O	6,8

2.3. A próbatestek előállítása

Első lépésként az aktiváló oldatot állítottam elő: a vízüveget összekevertem a desztillált vízzel majd a szilárd NaOH-hoz adtam (folyamatos hűtés mellett és elszívófülke alatt a NaOH nagy oldáshője miatt). Miután az oldat lehűlt a kohósalakhoz adtam. A bekeverés során igyekeztem azonos körülményeket biztosítani, vagyis a kiindulási anyag-alkáli oldat masszát 45 másodpercig 800-900 1/min-es fordulatszámon homogenizáltam, majd a vörösiszappal, és végül az üvegörleménnyel (illetve standardok esetén a homokkal) is hasonlóan jártam el. A kész masszát Ø28x30 mm-es henger alakú műanyag formákba töltöttem. A próbatesteket a kötés ideje alatt szobahőmérsékleten, lefedetlenül, levegőn tároltam. A minták kizsaluzása közvetlenül a 7 napos nyomószilárdság mérés előtt történt meg. A 28 napos vizsgálatokra váró próbatesteket laboratóriumi körülmények között, szobahőmérsékleten tároltam.

2.4. Alkalmazott műszerek, berendezések, eljárások

A kiindulási anyagok és az AAC-ekben kialakult kristályos fázisok azonosítását a minták finomra őrölt porának (maximális szemcseméret <63 µm) röntgendiffrakciós (XRD) felvételei alapján végeztem. A kristályos fázisok mennyiségének meghatározásához belső standard-es módszert alkalmaztam, amely során 0,9000 g porított mintához 0,1000 g ZnO-ot adagoltam. A belső standard (ZnO) pontos mennyiségének ismeretében Rietveld analízis segítségével határoztam meg a kristályos fázisok tömegszázalékos eloszlását, illetve a minta amorf hányadának mennyiségét. A röntgendiffrakciós felvételek Philips PW 3710 típusú röntgendiffraktométerrel készültek, CuKα (50 kV, 40 mA) sugárzás, 0,02 °2θ/s sebesség és grafit monokromátor alkalmazásával. A röntgendiffraktogramok értékeléséhez és a Rietveld analízis elvégzéséhez X'Pert Highscore Plus programot használtam.

Az előállított AAC-ek szilárdsági tulajdonságait a próbatestek nyomószilárdságával jellemeztem. A mérések kivitelezéséhez CONTROLS Automax5 típusú berendezést alkalmaztam (**8. ábra**). A vizsgálat előtt valamennyi próbatest felületét síkra és párhuzamosra csiszoltam; a terhelési erő a vonatkozó cementszabványnak megfelelően (MSZ EN 196-1) 2400 N/s volt, a minták mérete viszont eltért a szabványtól (Ø28x30 mm-es hengereket vizsgáltam).



8. ábra: A CONTROLS Automax5 berendezés

A nyomásra igénybe vett próbatestek nyomószilárdságán, a próbatesteken mért törőerő és a próbatest nyomott felületének hányadosát értjük (1).

$$\sigma_{ny} = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2 \cdot \pi}{4}} \quad (1)$$

ahol: σ_{ny} = nyomószilárdság [N/mm², MPa]

F = a nyomóerő [N]

A = a nyomott felület nagysága (a henger körlapja) [mm²]

d = a próbatest átmérője [mm]

A mész-nátron üveghulladék és a kiindulási kohósalak nagy energiájú őrlését Fritsch Pulverisette 5/2 típusú bolygómalommal végeztem (**9. ábra**). Őrlőtégelynek kettő, egyenként 4900 g névleges súlyú rozsdamentes acéltégelyt használtam, azonos anyagú 10 mm-es, 440 g névleges súlyú őrlőgolyókkal (**10. ábra**). Az őrlött anyag tömege minden esetben az őrlőtest tömegének 1/11-ed része volt.



9. ábra: Fritsch Pulverisette 5/2 típusú bolygómalom.



10. ábra: Acéltégely az őrlőtestekkel.

2.5. 7 napos szilárdságvizsgálatok

2.5.1. A korábbi kutatási munka releváns eredményei

Az előző évek munkája eredményeként kidolgozott aktiváló oldat és próbatest összetételét a 6. és 7. táblázatok mutatják.

6. táblázat: Optimális összetétel I. (aktiváló oldat részletesen)

Komponens	Víz	Vízüveg	NaOH
Mennyiség [% (m/m)]	49,31	41,33	9,36

7. táblázat: Optimális összetétel II. (szilárd komponensek + aktiváló oldat egyben)

Komponens	Homok	Kohósalak	Vörösiszap	Aktiváló oldat
Mennyiség [% (m/m)]	64,25	16,78	4,64	14,33

A fentebb látható összetétel alapján készült próbatestek nyomószilárdsága 33,4 ($\pm 1,4$) MPa.

2.5.2. Kísérletsorozat a homok szitálással szétválasztott üveghulladékkal való helyettesítésére

A homok, mint töltőanyag üvegőrleménnyel való helyettesítése több szempontból is előnyös. Amellett, hogy lehetővé teszi egy újabb ipari hulladék felhasználását, kellően finomra őrölve nemcsak inert anyagként vehet részt a rendszerben, hanem a gélszerkezetbe beépülve megerősítheti azt, ezzel új szerkezetű geopolimer mátrixot létrehozva.

A kiindulási (nagy szemcseméretű) üveghulladékot megdaráltam, hogy a kellően finom, jelen kutatás szempontjából fontos frakciók feldúsuljanak. A darált üvegport szitasor és rázógép segítségével dolgoztam fel, a frakciók a következők voltak: 1000-500 μm , 500-250 μm , 250-63 μm , és 63 μm alatti.

Az elkülönítés után kísérletet tettem a munkám korábbi részében meghatározott optimális összetétel homoktartalmának teljes egészében darált üvegporral való helyettesítésére. A szilárd komponensek és az aktiváló oldat alkotóelemeinek egymáshoz viszonyított aránya nem változott, csupán az eredeti folyadék/szilárd = 0,15 tömegarányt (a továbbiakban F/SZ) változtattam az oldat javára. Erre a szemcseméret finomodásával együtt járó nagyobb folyadékfelvétel miatt volt szükség. A próbatest-készítés közbeni tapasztalatokat és az egyes frakciókhoz tartozó F/SZ tömegarányokat a **8-11. táblázatok** tartalmazzák.

8-11. táblázat: Frakciónkénti tapasztalatok az egyes F/SZ arányok esetén, bekeverés közben

1000-500 μm	
F/SZ	Tapasztalat bekeveréskor
0,150	Kissé sűrű.
0,186	A legjobb állagú.
0,225	Kissé híg.
0,300	Fázisszeparáció (túl sok oldat).

500-250 μm	
F/SZ	Tapasztalat bekeveréskor
0,150	Kissé sűrű.
0,225	A legjobb állagú.
0,263	Kissé híg.
0,300	Fázisszeparáció (túl sok oldat).

250-63 μm	
F/SZ	Tapasztalat bekeveréskor
0,150	Nagyon kevés oldat, porlik.
0,300	A legjobb állagú.
0,338	Kissé híg.
0,375	Fázisszeparáció (túl sok oldat).

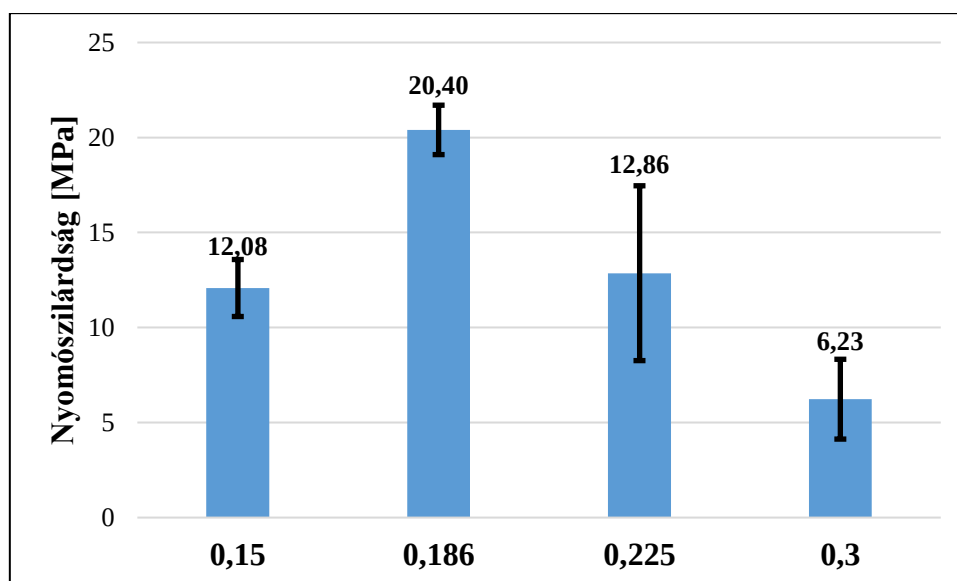
<63 μm	
F/SZ	Tapasztalat bekeveréskor
0,150	Porlik, nem lehet bekeverni.
0,300	Földnedves (kissé sűrű).
0,338	A legjobb állagú.
0,375	Kissé híg.

Az egyes frakciók esetén a bekeverések során tapasztaltak és a 7 napos korban kapott nyomószilárdsági értékek összefüggésben állnak egymással. Minden esetben a legjobb állagú jelzővel jellemzett keverék adta a maximális szilárdságot.

Az 1000-500 μm közötti frakcióból készült testek nyomószilárdság értékeit a **12. táblázat** és a **11. ábra** tartalmazza. A **11-14. ábrákon** a vízszintes tengelyen az adott frakcióhoz tartozó legjobb F/SZ tömegarány látható.

12. táblázat: Az 1000-500 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

1000-500 μm				
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
0,15/1	7,26	11,86	12,08	1,46
0,15/2	8,26	13,64		
0,15/3	6,75	10,74		
0,186/1	14,06	21,89	20,40	1,29
0,186/2	12,40	19,74		
0,186/3	12,36	19,58		
0,225/1	7,71	12,21	12,86	4,63
0,225/2	5,40	8,58		
0,225/3	11,51	17,78		
0,3/1	2,47	4,00	6,23	2,09
0,3/2	5,18	8,14		
0,3/3	4,04	6,56		

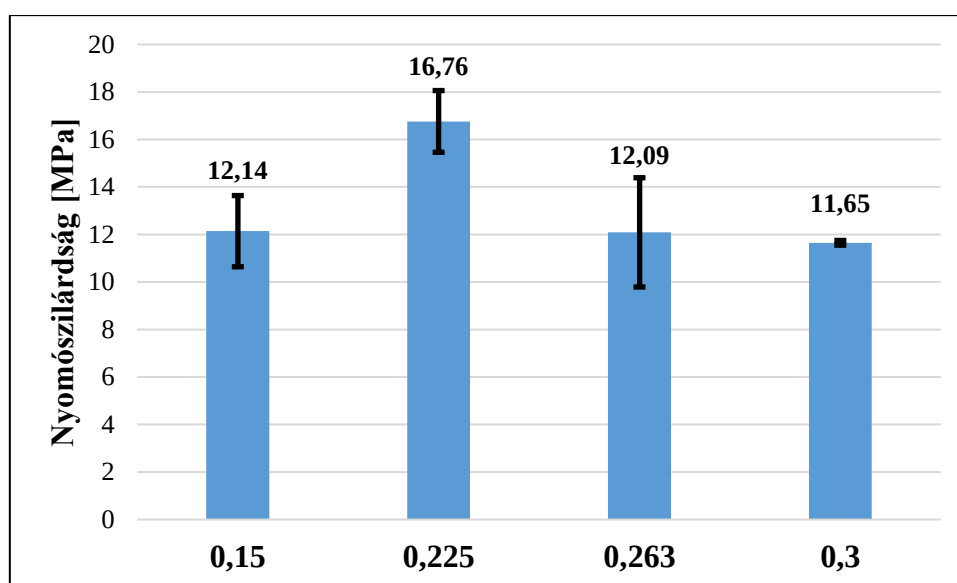


11. ábra: Az 1000-500 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

Az 500-250 μm közötti frakcióból készült testek nyomószilárdság értékei a következők (13. táblázat és 12. ábra).

13. táblázat: Az 500-250 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

500-250 μm				
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
0,15/1	8,41	13,75	12,14	1,52
0,15/2	7,35	11,94		
0,15/3	6,73	10,73		
0,225/1	10,88	17,04	16,76	1,35
0,225/2	11,25	17,94		
0,225/3	9,62	15,29		
0,263/1	9,04	14,70	12,09	2,31
0,263/2	6,59	10,29		
0,263/3	7,01	11,29		
0,3/1	7,23	11,72	11,65	0,06
0,3/2	7,24	11,61		
0,3/3	7,13	11,61		

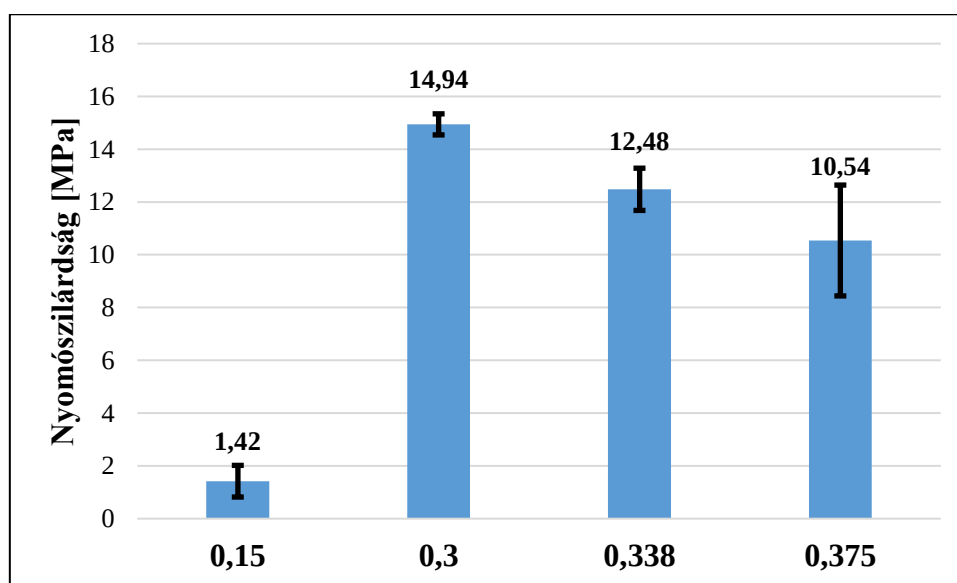


12. ábra: Az 500-250 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

A 250-63 μm szemcseméretű üveghulladékból készült próbatestek nyomószilárdság értékei az alábbiakban láthatók (**14. táblázat** és **13. ábra**).

14. táblázat: A 250-63 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

250-63 μm				
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
0,15/1	1,33	2,12	1,42	0,64
0,15/2	0,79	1,27		
0,15/3	0,54	0,86		
0,3/1	9,31	14,95	14,94	0,39
0,3/2	9,81	15,32		
0,3/3	9,00	14,54		
0,338/1	8,26	13,31	12,48	0,83
0,338/2	7,65	12,49		
0,338/3	7,37	11,65		
0,375/1	6,82	11,04	10,54	2,14
0,375/2	5,15	8,19		
0,375/3	7,89	12,39		

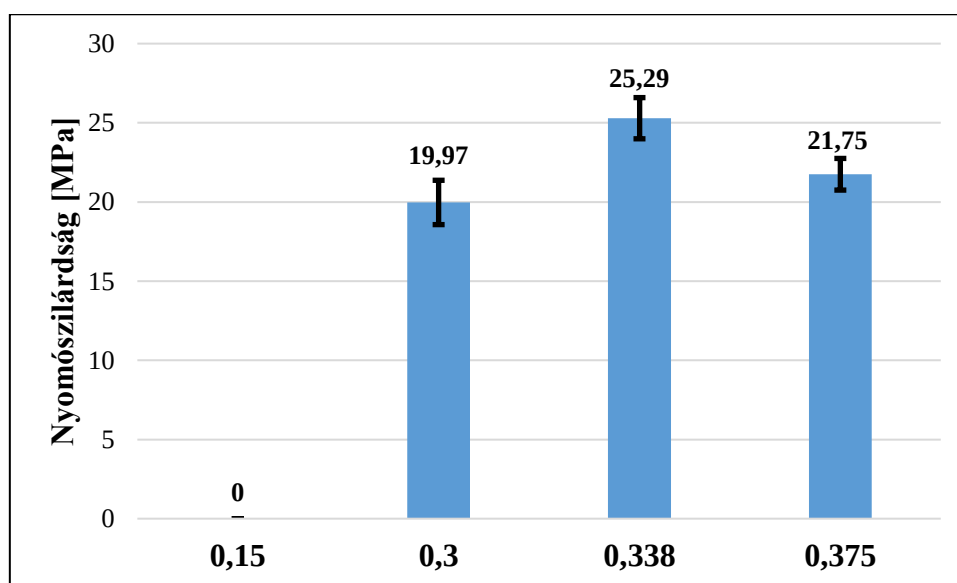


13. ábra: A 250-63 μm közötti frakció nyomószilárdság értékei

Az 63 μm -nél kisebb szemcseméretű üveghulladékból készült próbatestek nyomószilárdság értékeit a **15. táblázat** és a **14. ábra** tartalmazza.

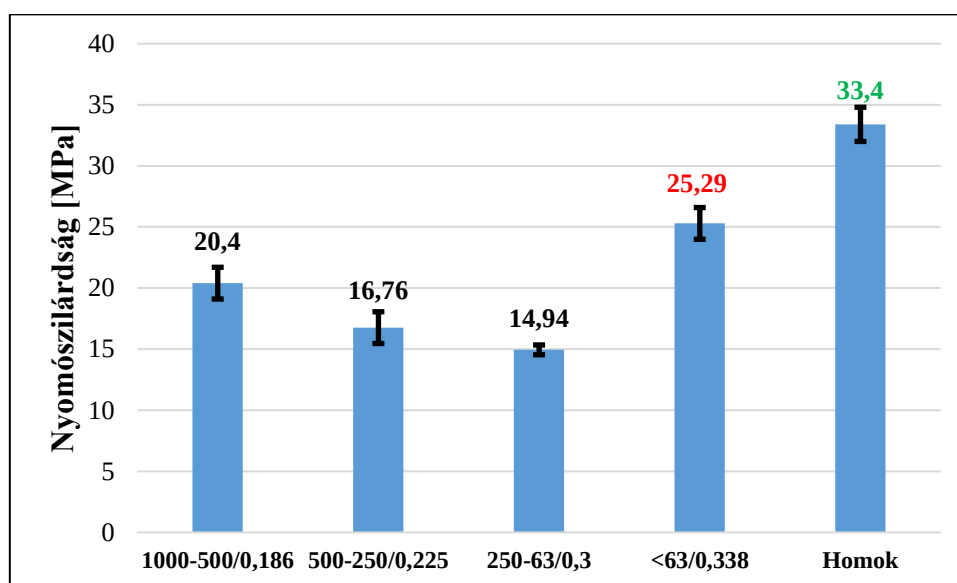
15. táblázat: A 63 μm alatti frakció nyomószilárdság értékei

<63 μm				
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
0,15/1	-	-	-	-
0,15/2				
0,15/3				
0,3/1	13,40	21,17	19,97	1,42
0,3/2	12,57	20,34		
0,3/3	11,16	18,41		
0,338/1	14,95	24,09	25,29	1,34
0,338/2	15,99	26,73		
0,338/3	15,52	25,06		
0,375/1	12,70	20,79	21,75	1,00
0,375/2	14,08	22,78		
0,375/3	13,39	21,68		



14. ábra: A 63 μm alatti frakció nyomószilárdság értékei

A **15. ábra** minden frakció legjobb szilárdságot adó F/SZ tömegarányát mutatja.



15. ábra: Az egyes frakciókhoz tartozó legjobb F/SZ tömegarányok nyomószilárdság értékei

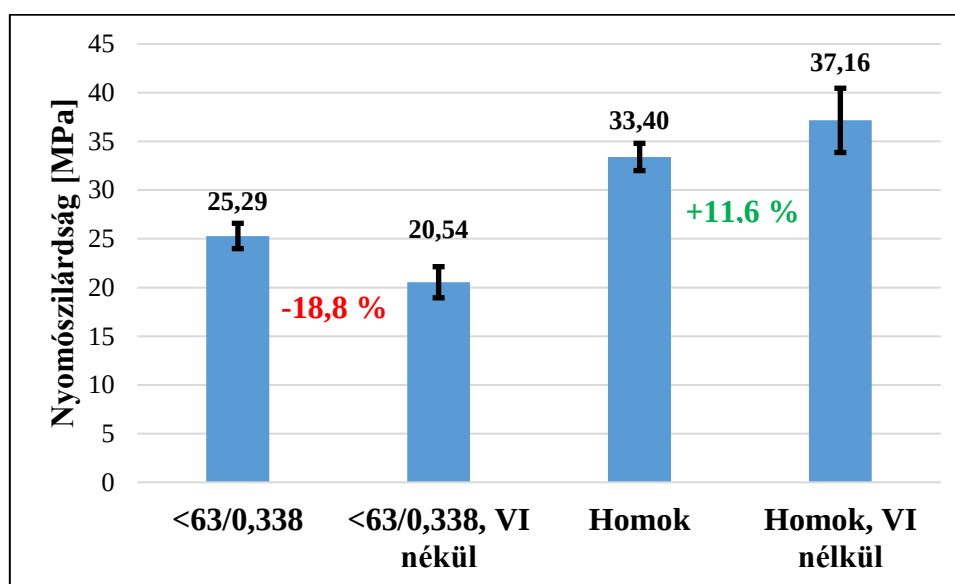
A grafikonról látszik, hogy egészen a 250-63 μm -es frakcióig csökken a szilárdság, és csak a 63 μm -nél kisebb szemcsék esetén kezd újra nőni és egyben el is éri a maximális értéket. Ennek a jelenségnek az oka a filler hatásban és az üveghulladék homoktól eltérő szemcseméret-eloszlásában keresendő.

A filler hatás esetünkben a 63 μm -nél kisebb üvegszemcséket tartalmazó frakciónál erősödik fel, ez alatt a méret alatt az üvegrészecskék oly módon töltik be az anyag pórusait, hogy a szilárdságot a nagyobb szemcséket tartalmazó frakciókhoz képest kiugróan megnövelik. A szabványhomok szemcseméret-eloszlását vizsgálva megfigyelhető, hogy az akár 2 mm-es szemcséket is tartalmazhat, amik a saját szilárdságukkal járulnak hozzá a végső szilárdsághoz, továbbá találhatók benne a filler hatásért felelős, megfelelően finom szemcsék is, így a két jelenség együttesen növeli a szilárdságot. A frakcionált üveghulladék esetében azonban csak az egyik hatás mutatkozik meg erőteljesen, mivel a szemcseméret-eloszlás tartománya nem elég széles ahhoz, hogy a nagyméretű és a fillerként hasznosuló szemcséket elegendő mennyiségben tartalmazza. Ez magyarázhatja, hogy a darált, majd szitálással szétválasztott üveghulladékból készített legjobb összetétel nyomószilárdsága (piros színnel jelölt; 25,3 MPa) miért nem érte el az előző években kidolgozott, homokkal készült legjobb összetétel szilárdságát (zöld színnel jelölt; 33,4 MPa).

További érdekességek figyelhetőek meg, ha összehasonlítjuk az eddigi legjobb eredményeket adó üveghulladékot, illetve homokot tartalmazó próbatestek és a vörösiszap (VI) nélküli standard minták szilárdság értékeit. Ez utóbbi esetben a vörösiszap mennyiségét azonos tömegű salakkal pótoltam, így a **7. táblázatban** szereplő adatok annyiban módosulnak, hogy a salak mennyisége 21,42% (m/m)-ra nő a vörösiszap mennyiségének rovására (**16. táblázat, 16. ábra**).

16. táblázat: A vörösiszapot nem tartalmazó standardok nyomószilárdság értékei

Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
Üveg VI nélkül/1	13,59	22,37	20,54	1,61
Üveg VI nélkül/2	11,90	19,34		
Üveg VI nélkül/3	11,95	19,92		
Homok VI nélkül/1	20,83	33,23	37,16	3,99
Homok VI nélkül/2	22,93	37,05		
Homok VI nélkül/3	24,94	41,21		



16. ábra: Összehasonlítás a vörösiszapot nem tartalmazó standardokkal

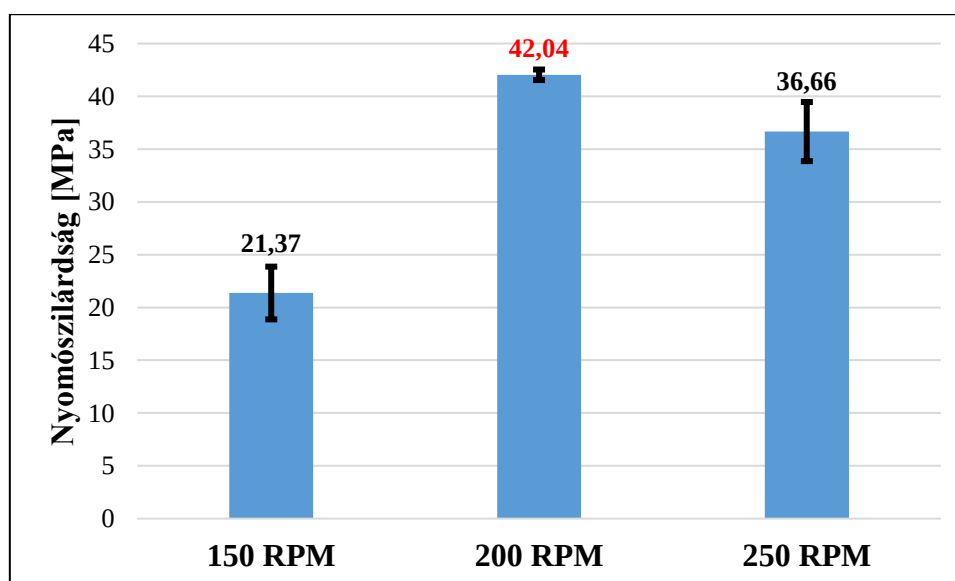
A **16. ábra** alapján elmondható, hogy üveges összetétel esetén a vörösiszap elhagyása rontja a szilárdságot, míg a szabványhomokot tartalmazó mintáknál növeli azt. Ennek az oka lehet, hogy az üveghulladék mellett adagolt kis mennyiségű vörösiszap további póruskitöltő (filler) hatást biztosít és növeli a szilárdságot, míg szabványhomok esetén a vörösiszap szilárdságcsökkentő hatása erősödik fel, mivel a pórusok nagy része már telítődött.

2.5.3. Nagy energiájú őrlés I.: Az optimális fordulatszám meghatározása

Dolgozatom további részében a szilárdság növelésének érdekében a mész-nátron üveghulladékot nagy energiájú őrlésnek vetettem alá, aminek két fontos paramétere a fordulatszám (RPM = **R**otations **p**er **M**inute) és az őrlési idő. Hasonló keménységű anyagok esetén az optimális RPM 200 körüli értékre tehető, így állandó 30 perces őrlési idő alkalmazása mellett a fordulatszámot 150, 200 illetve 250 RPM-nek választottam meg. Kísérleteim során az 500-250 µm közötti frakcióval dolgoztam, mivel ez állt rendelkezésre a legnagyobb mennyiségben. A kapott őrlemények rendkívül finomak, szinte púderszerűek voltak, így a 63 µm alatti frakciónál meghatározott legjobb F/SZ tömegarány - 0,338 - végeztem a további bekeveréseket. Az eredményeket a **17. táblázat** és a **17. ábra** tartalmazza.

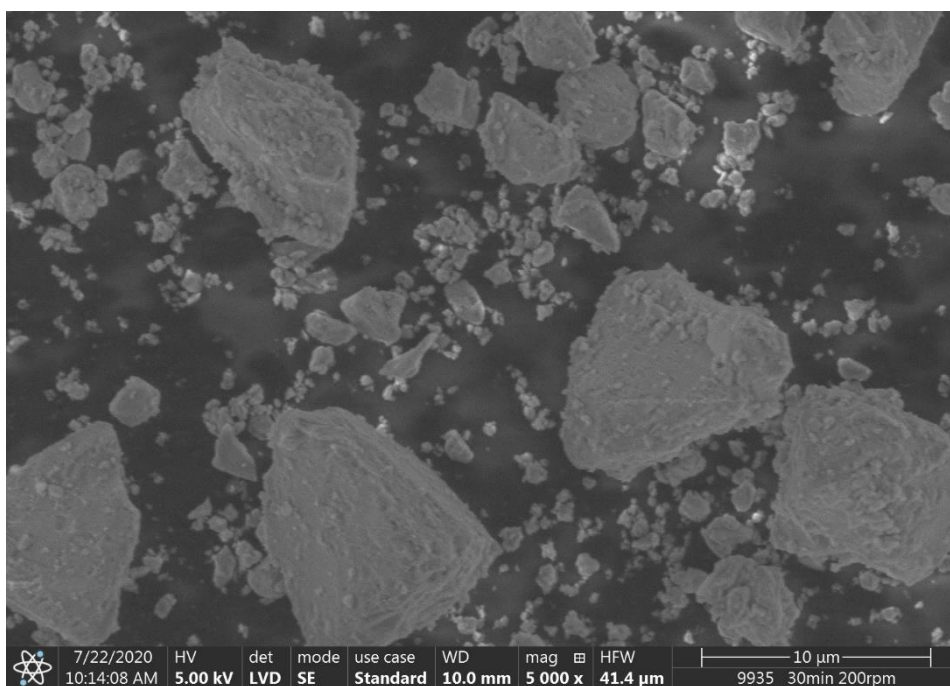
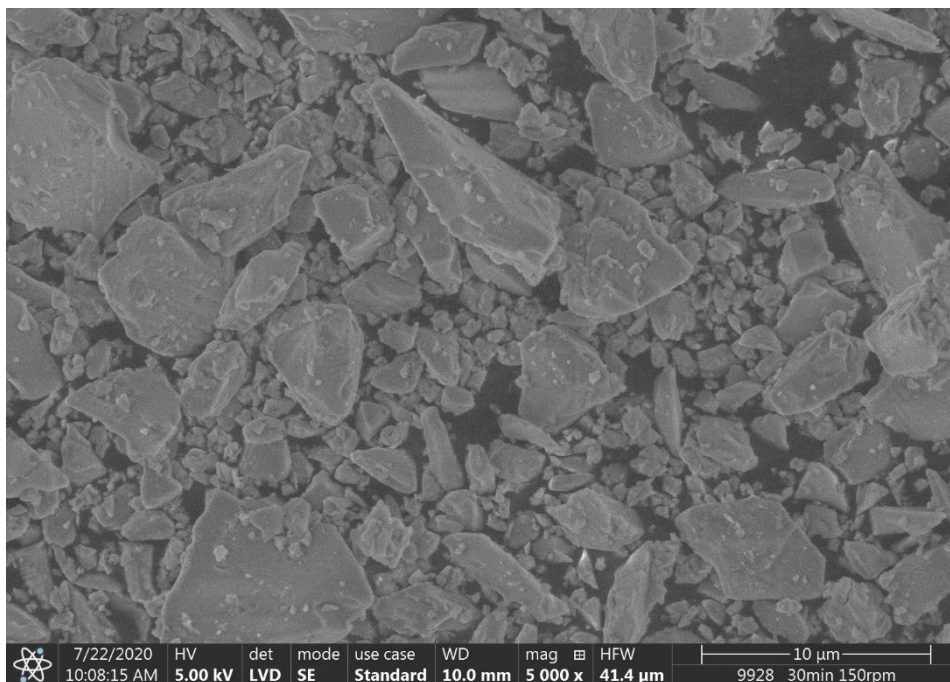
17. táblázat: A fordulatszám meghatározás során készített testek nyomószilárdság értékei

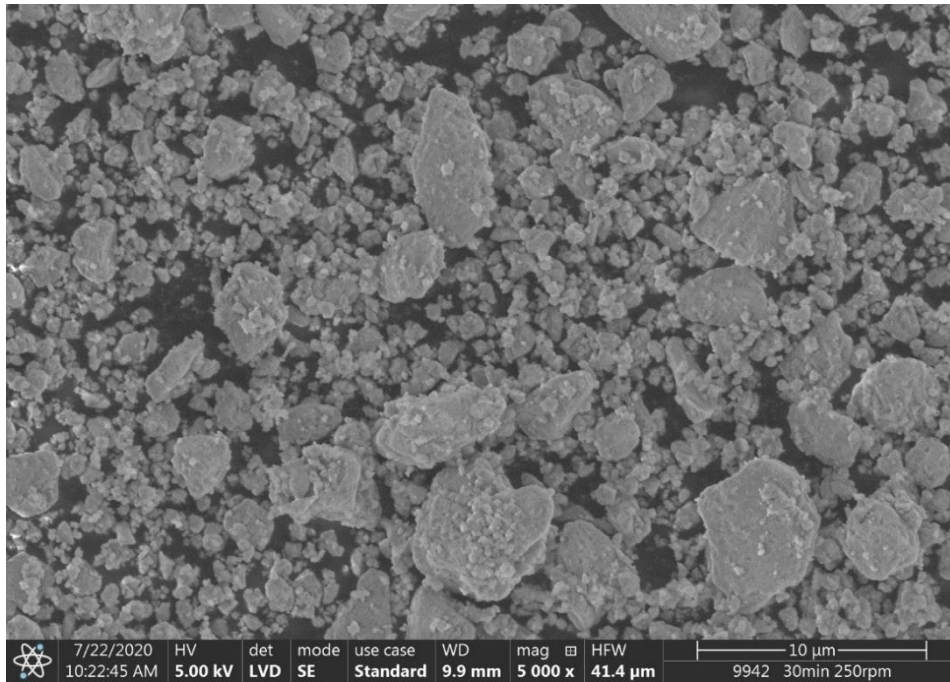
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
150 RPM/1	14,09	23,93	21,37	2,50
150 RPM/2	11,37	18,94		
150 RPM/3	12,30	21,23		
200 RPM/1	19,15	31,75	42,04	0,55
200 RPM/2	26,40	41,65		
200 RPM/3	25,35	42,43		
250 RPM/1	22,48	36,90	36,66	2,80
250 RPM/2	24,01	39,33		
250 RPM/3	20,51	33,74		



17. ábra: A fordulatszám meghatározás során készített testek nyomószilárdság értékei

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgáltak közül a legjobb eredményt adó fordulatszám a 200 RPM, mivel így nyerhető a legnagyobb szilárdság és a szórás is itt a legkisebb. Ennek oka az lehet, hogy kis fordulatszám esetén a szemcsék még nem elég kicsik az erőteljes filler hatás, vagy éppen a nagyobb reakciókészség eléréséhez. Nagy RPM-nél pedig a szemcseméret ugyan megfelelő lenne, de ekkor már az ún. primer szemcsék összetapadhatnak, szekunder szemcséket létrehozva (aggregációs effektus). Ezt támasztják alá a következő, azonos nagyítású SEM felvételek is (**18-20. ábra**).





18-20. ábra: Az RPM vizsgálat SEM felvételei fentről lefelé növekvő fordulatszám szerint

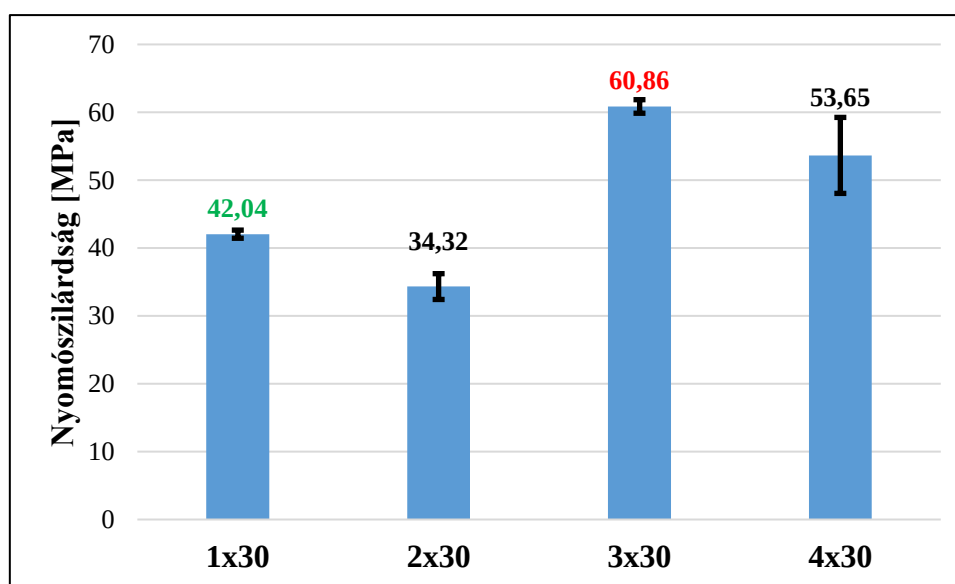
A felvételeken látszik, és a SEM szemcseméret vizsgálat is megmutatta, hogy 150 és 200 RPM esetén a szemcseméret közel azonos, kb. 100 μ m és 600 nm közötti, 250 RPM esetén valamivel kisebb, 50 μ m és 400 nm között mozog, azonban itt már nem túl nagy, de már észlelhető mennyiségben látható a szekunder szemcsék kialakulása.

2.5.4. Nagy energiájú őrlés II.: A megfelelő őrlési idő meghatározása

Az előző kísérletsorozatban legjobbnak ítélt RPM rögzítése mellett az őrlési időt 1x30 perctől 4x30 percig 30 percenként növelve újabb négy bekeverést végeztem, amelyek nyomószilárdság értékeit a **18. táblázat** és a **21. ábra** tartalmazza.

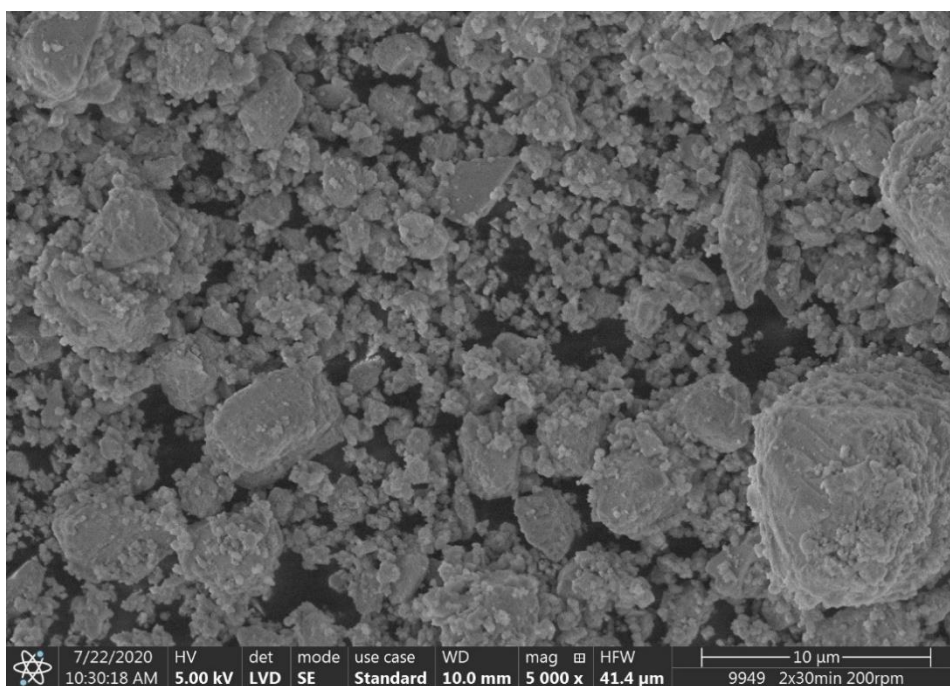
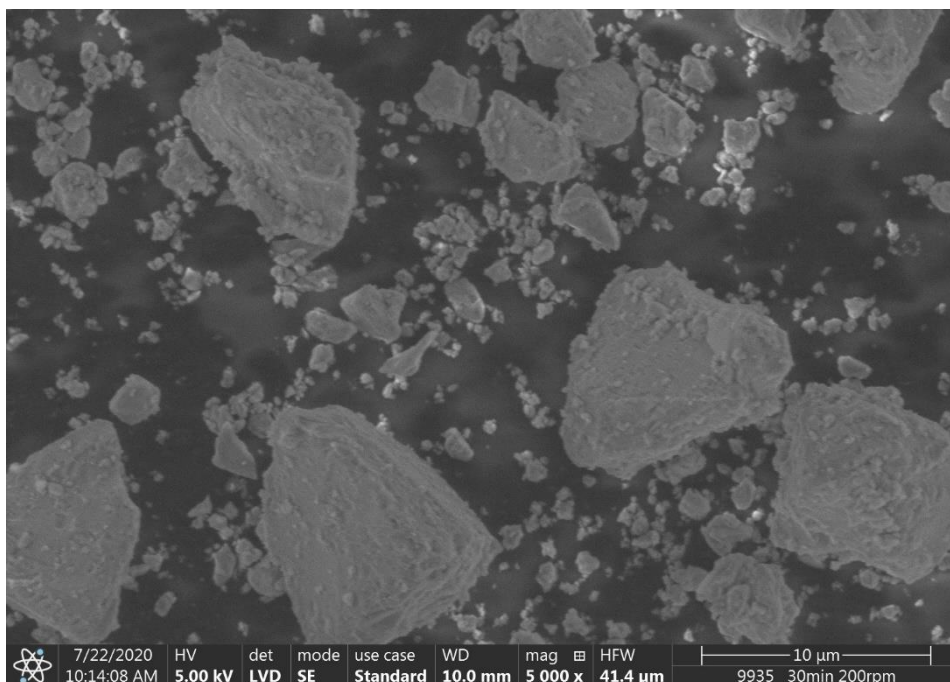
18. táblázat: Az őrlési idő meghatározás során készített testek nyomószilárdság értékei

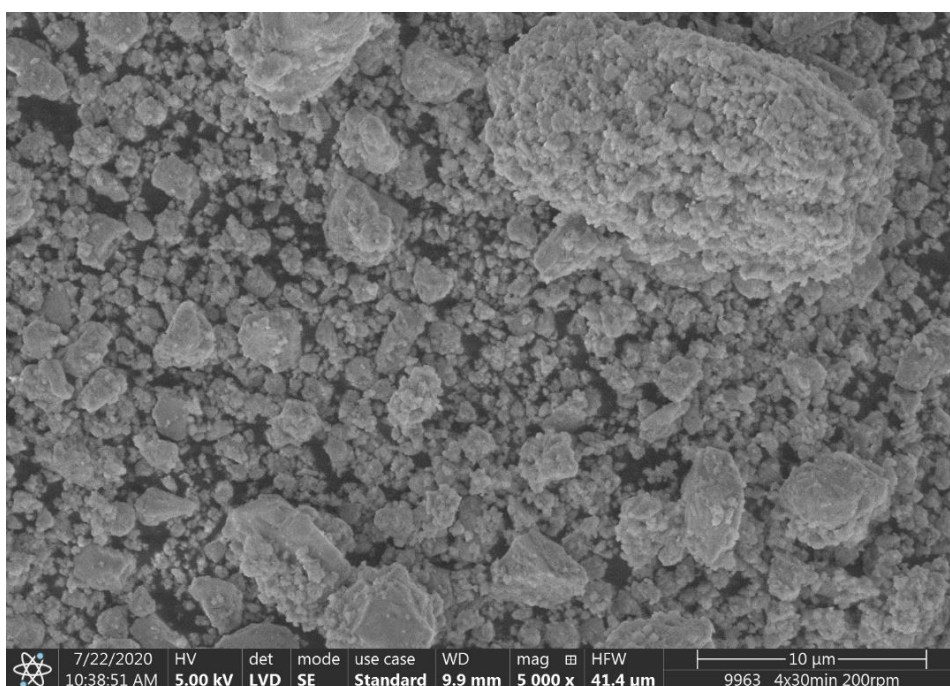
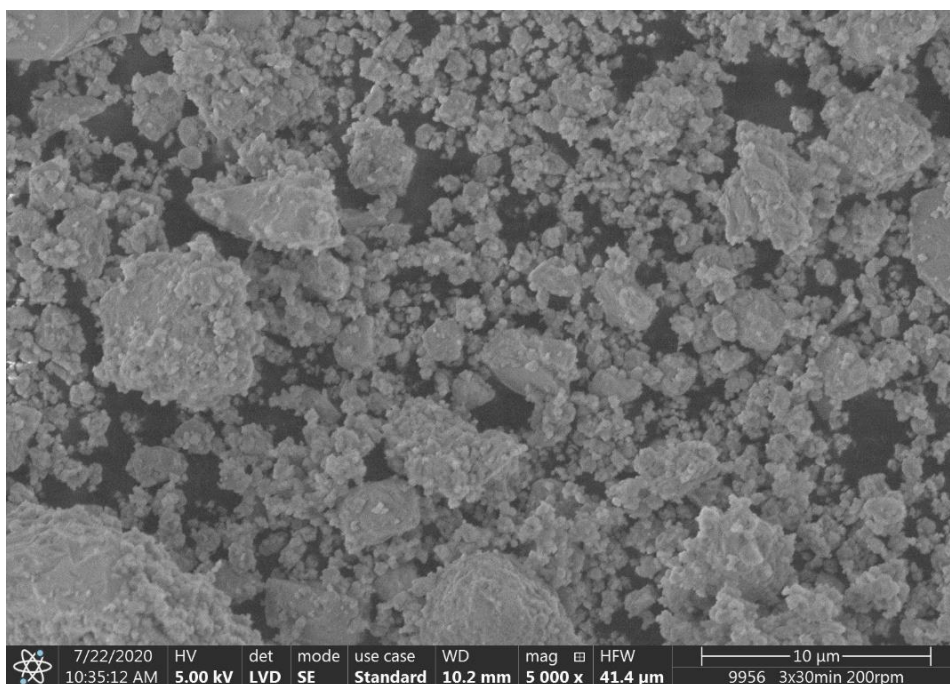
Minta jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
1x30/1	19,15	31,75	42,04	0,55
1x30/2	26,40	41,65		
1x30/3	25,35	42,43		
2x30/1	20,45	32,42	34,32	1,86
2x30/2	20,25	34,39		
2x30/3	21,84	36,14		
3x30/1	37,02	60,12	60,86	1,05
3x30/2	37,07	61,60		
3x30/3	33,40	54,32		
4x30/1	30,90	49,68	53,65	5,61
4x30/2	35,48	57,62		
4x30/3	26,77	42,89		



21. ábra: Az őrlési idő meghatározás során készített testek nyomószilárdság értékei

A négy különböző őrlési idejű üveghulladék morfológiájáról a **22-25. ábrák** adnak felvilágosítást.





22-25. ábra: Az őrlési idő vizsgálat azonos nagyítású SEM felvételei fentről lefelé növekvő fordulatszám szerint

A vizsgálatok megmutatták, hogy 30 perc őrlés esetén a szemcseméret kb. 100 μm és 600 nm között mozog, míg 2; 3; 4x30 perc esetén ez az érték 20 μm és 400 nm közötti. Ezek az adatok természetesen csak a primer szemcsékre vonatkoznak. A felvételek alapján a primer szemcseméret-eloszlás az őrlési idő növelésével az egyre kisebb méretek felé tolódik el, ezzel egy időben pedig egyre jobban nő az őrleményben a szekunder szemcsék mennyisége.

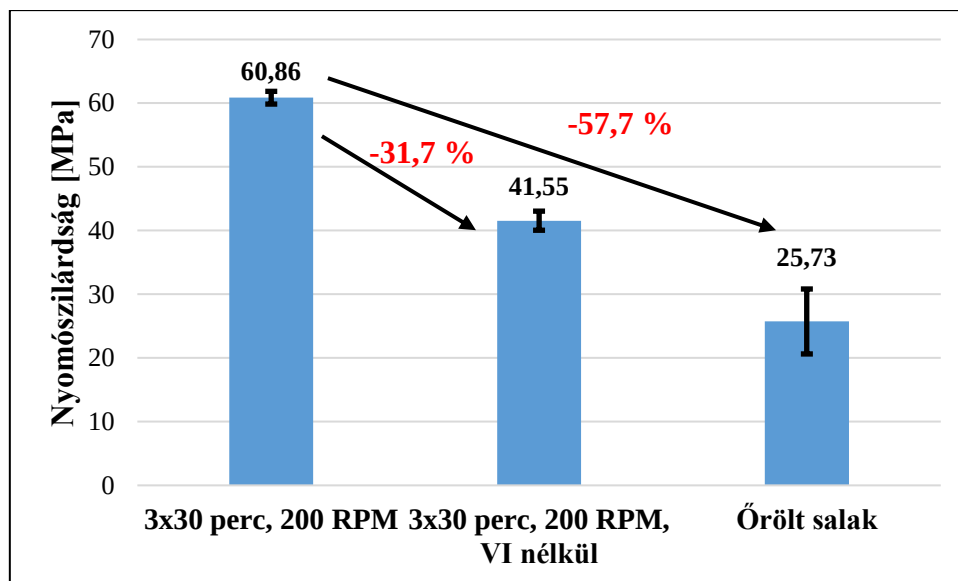
A fentiek alapján a nyomószilárdság vizsgálat eredményeinek elméletben maximum görbét kell leírnia, ahol a legnagyobb érték a megfelelően finom primer és kellően kevés szekunder szemcse legjobb arányához tartozik, mivel a filler hatás és a potenciális reakciókészség így a legerősebb. A kapott értékek szerint az optimum 3x30 perc őrlési idő és 200 RPM fordulatszám alkalmazása mellett várható. Meg kell jegyezni, hogy bár nem a cementvizsgálatokra előírt szabványos körülmények között történt a vizsgálat, mégis számottevő eredmény, hogy az elért nyomószilárdság értékek (53,65 és 60,86 MPa) meghaladják a cementszabványban előírt legnagyobb szilárdsági osztály (52,5 MPa) értékét. Ez feltétlenül biztató az alternatív kötőanyagok fejlesztése során.

2.5.5. Nagy energiájú őrlés III.: A kohósalak őrlése

Az üvegre vonatkozó optimális paraméterek (3x30 min, 200 RPM) megtalálása után kísérletet tettem a kohósalak azonos körülmények melletti őrlésére. A kapott salakörleményből a próbatesteket az összetétel változtatása nélkül készítettem el. Emellett bekevertem az előző kísérletsorozat legjobb összetételét vörösiszap nélkül, a standardkészítés korábban leírt módszere szerint. Az eredmények a **19. táblázatban** és a **26. ábrán** találhatók.

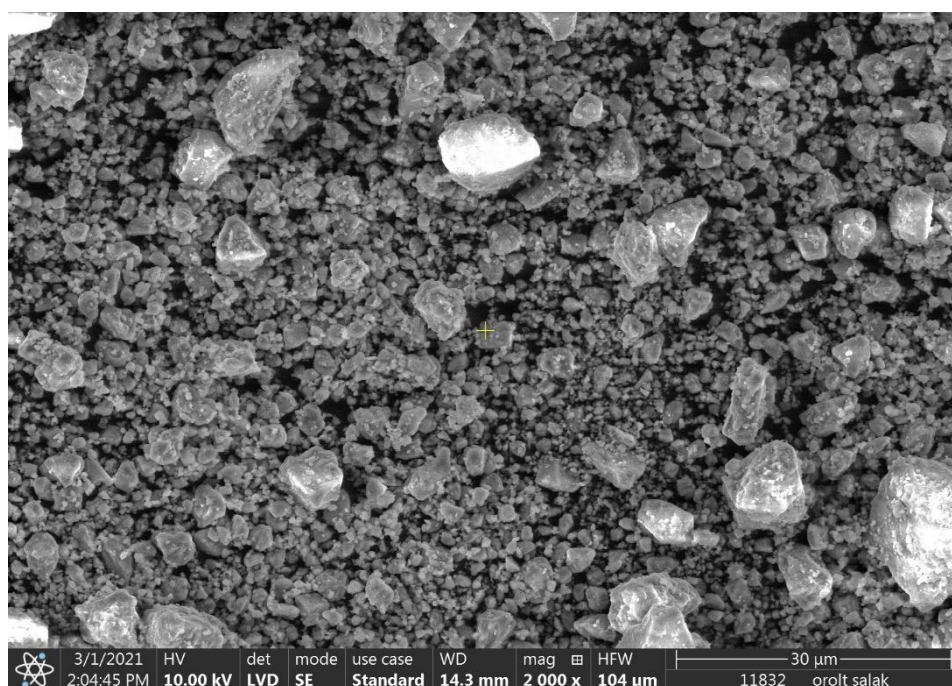
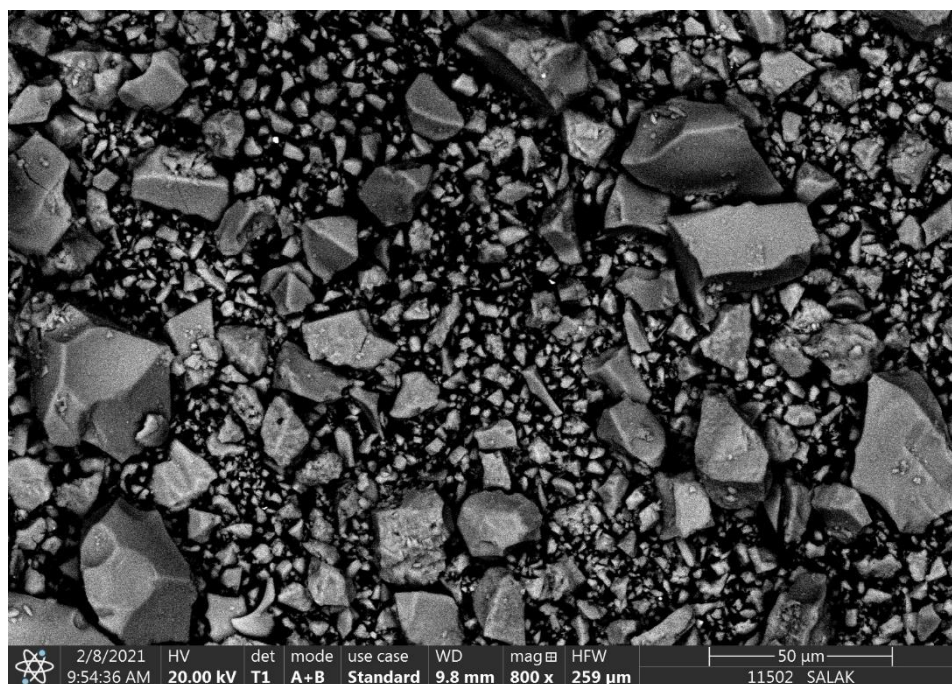
19. táblázat: A legjobb üvegőrlési paraméter vörösiszap-mentes standardja illetve az őrlött salakot is tartalmazó testek nyomószilárdság értékei

Test jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
3x30, 200 RPM, VI nélkül/1	21,22	33,62	41,55	1,55
3x30, 200 RPM, VI nélkül/2	25,28	40,45		
3x30, 200 RPM, VI nélkül/3	25,42	42,64		
Őrlött salak/1	15,94	25,83	25,73	5,13
Őrlött salak/2	12,82	20,55		
Őrlött salak/3	19,10	30,80		



26. ábra: A legjobb üvegörlési paraméter vörösiszap mentes standardja illetve az őrölt salakot is tartalmazó testek nyomószilárdság értékeinek változásai

A vizsgálat során kiderült, hogy amennyiben a vörösiszapot elhagyjuk a rendszerből, úgy az őrölt üveget tartalmazó minták hasonlóan viselkednek, mint a darálással feldolgozott, majd szitálással frakcionált üveghulladékból készült próbatestek (**16. ábra**). A salak őrlése miatti szemcseméret csökkenés miatt a rendszer folyadékigénye olyannyira megnövekedett, hogy a nagy energiájú őrlések során végig használt 0,338-as F/SZ tömegarány már nem volt megfelelő, több oldatra volt szükség, ezért ennél a bekeverésnél 0,46-os F/SZ arányt alkalmaztam, ennek ellenére a nyomószilárdság messze elmarad az eddigi legjobb összetételtől. Ennek az az oka, hogy a bekeverés során a massa már a keverőtálban elkezd kötni, mivel a lejátszódó reakciók sebessége a salak kis szemcsemérete miatt nagyságrendekkel megnőtt. Az előzőekben leírtak miatt a masszát gyorsan kellett formába önteni, aminek eredményeképpen a levegőbuborékok nem tudtak eltávozni, és rendesen be sem tudott tömörödni az anyag. A szemcseméret csökkenést mutatják az alábbi SEM felvételek (**27-28. ábra**).



27-28. ábra: A kezeletlen kohósalak (f) és az őrölt salak (l) SEM felvétele

A szemcseméret szélsőértékei $45\ \mu\text{m}$ és $500\ \text{nm}$, viszont az őrölt salak esetében jobban dúsul az $1\ \mu\text{m}$ alatti frakció. Ezen kívül az is látszik a felvételekről, hogy az őrlés hatására a szemcsék élei lekerekedtek, viszont szekunder szemcsék képződése az üvegörleménnyel ellentétben itt alig figyelhető meg.

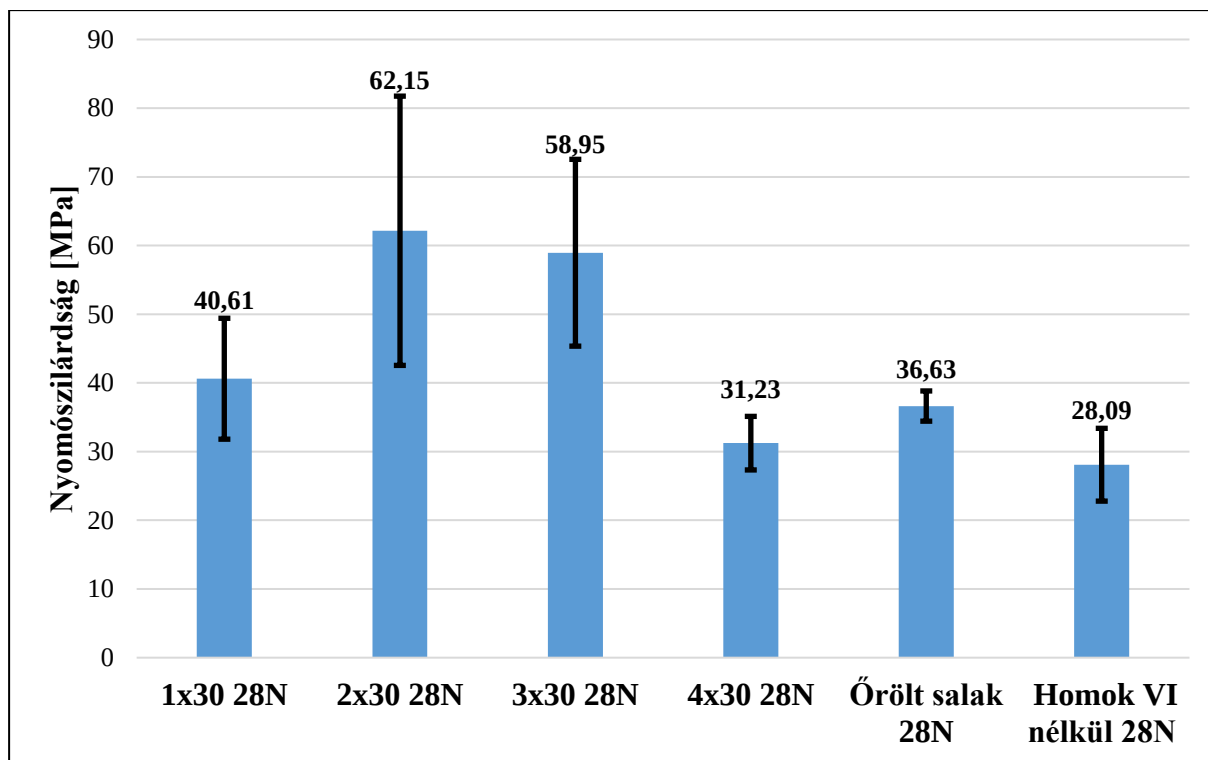
2.6. 28 napos szilárdságvizsgálatok

Az általam vizsgált kötőanyagrendszer szilárdsági értékei a vonatkozó cementszabványnak megfelelően lettek meghatározva. A nagyszámú változó kísérleti paraméter miatt a korábbiakban ismertetett keverékeknek csak a 7 napos vizsgálata történt meg. Ahhoz azonban, hogy a klasszikus kötőanyagokkal összehasonlítható legyen az AAC rendszer, szükségesnek találtam a 28 napos vizsgálatok elvégzését is.

A 28 napos nyomószilárdság vizsgálatra - a 7 napos eredményeket figyelembe véve - a 200 RPM-mel örlött 1-4x30 perces örlési idejű összetételek mellett az előző részben szereplő örlött salakos keveréket, valamint a standardnak mondott, az előző évek munkája alapján megalkotott legjobb összetételt (**6-7. táblázat**) választottam ki. Ez utóbbi esetben azonban vörösiszapot nem használtam, a kieső mennyiséget salakkal pótoltam. A kapott eredményeket a **20. táblázat** és a **29. ábra** mutatja.

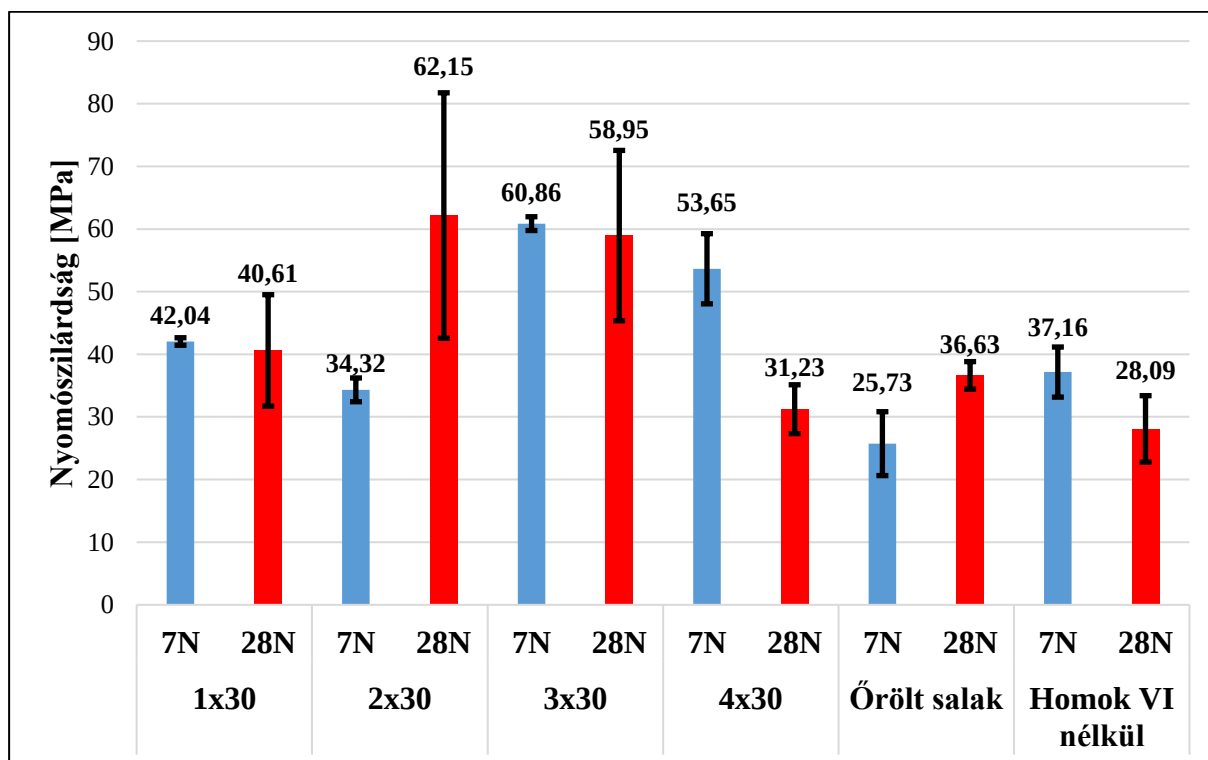
20. táblázat: A 28 napos nyomószilárdság értékek

Test jele	Nyomóerő [kN]	Nyomószilárdság [MPa]	Átlag	Szórás
1x30/1 28N	19,90	34,35	40,61	8,85
1x30/2 28N	27,25	46,86		
1x30/3 28N	10,53	17,88		
2x30/1 28N	28,32	50,02	62,15	19,58
2x30/2 28 N	29,08	51,70		
2x30/3 28N	48,16	84,74		
3x30/1 28N	39,95	66,25	58,95	13,58
3x30/2 28N	24,89	43,28		
3x30/3 28N	37,61	67,32		
4x30/1 28N	17,00	28,50	31,23	3,85
4x30/2 28N	20,56	33,95		
4x30/3 28N	6,23	10,63		
Örölt salak/1 28N	20,11	35,05	36,63	2,23
Örölt salak/2 28N	22,27	38,21		
Örölt salak/3 28N	8,77	15,45		
Homok VI nélkül/1 28N	14,01	22,49	28,09	5,26
Homok VI nélkül/2 28N	17,45	28,87		
Homok VI nélkül/3 28N	21,67	32,92		



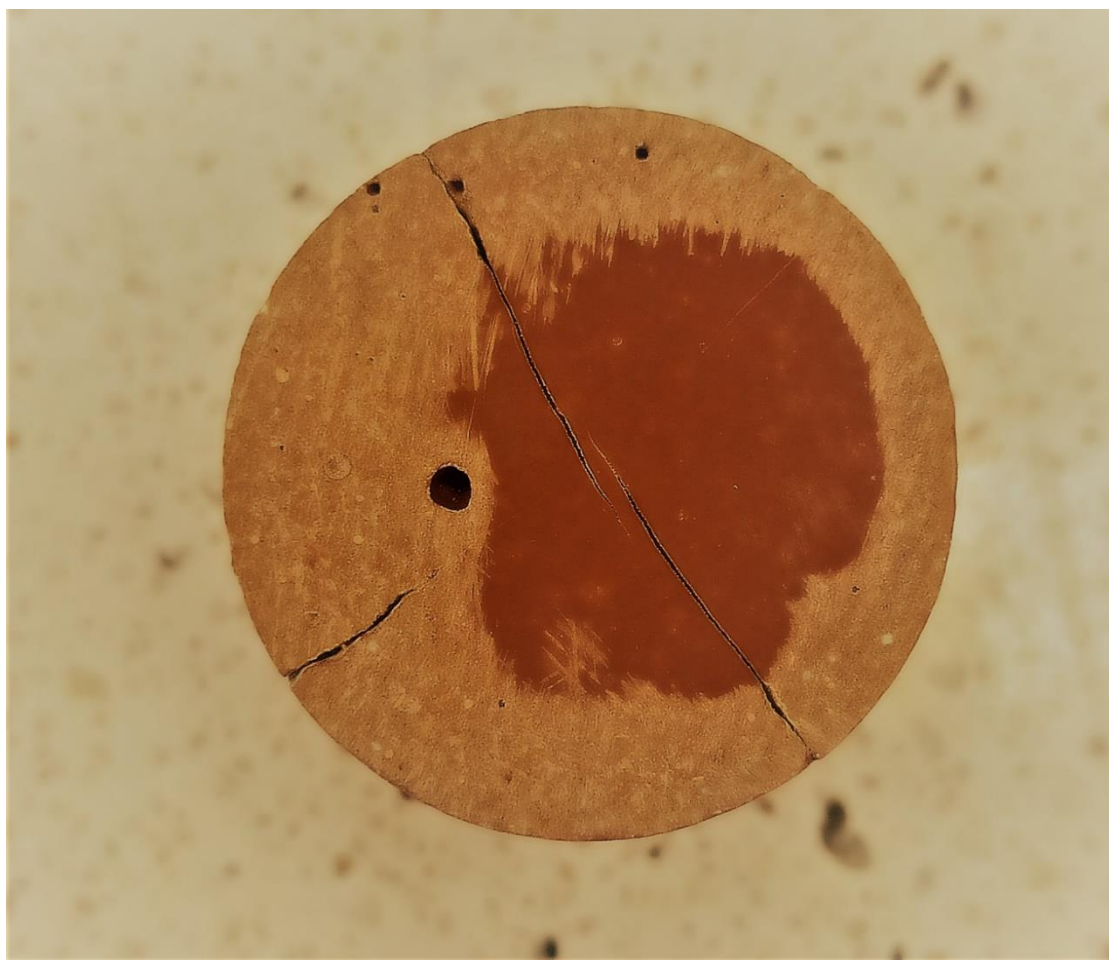
29. ábra: A 28 napos nyomószilárdság értékek

A vizsgált összetételeknél 7 és 28 napos szilárdságok összehasonlítását a **30. ábra** mutatja.



30. ábra: A 7 és 28 napos nyomószilárdságok összehasonlítása

Az eredmények alapján elmondható, hogy az előző kísérletsorozatokhoz képest az őrlési idő változtatásával, rögzített 200 RPM-es összetételek szilárdsági értékeinek esetén kiugróan nagy a szórás, így egyértelmű tendencia sem állítható fel a 7 napos vizsgálatokkal ellentétben. Ennek oka lehet a próbatestek száradási zsugorodásából adódó, szabad szemmel is észlelhető repedezés (**31. ábra**), ami néhány próbatest szerkezetét nagyon elgyengítette, de volt, amelyik szilárdságára alig volt hatással. A szabványhomokot tartalmazó testek esetén repedezés nem volt megfigyelhető, mivel a homok szemcsemérete szélesebb határok között mozog, így a kis és nagy szemcsék együttesen kompaktabb a szerkezetet adnak.



31. ábra: Repedések a 3x30 28N próbatest felületén.

Megfigyelhető az is, hogy az őrlött salakos próbatestek szilárdsága megnőtt, mivel előfordult, hogy kevesebb légbuborék ragadt a szerkezetben és a tömörítés is jobban sikerült. A standard összetétel szilárdsága ezzel ellentétben csökkent, viszont ez összhangban van az irodalmi adatokkal, a legtöbb alkáli aktivált cement szilárdsága 7 napos korban nagyobb, mint 28 naposan, és csak később áll be a végső szilárdság.

2.7. Nagyműszeres analízis

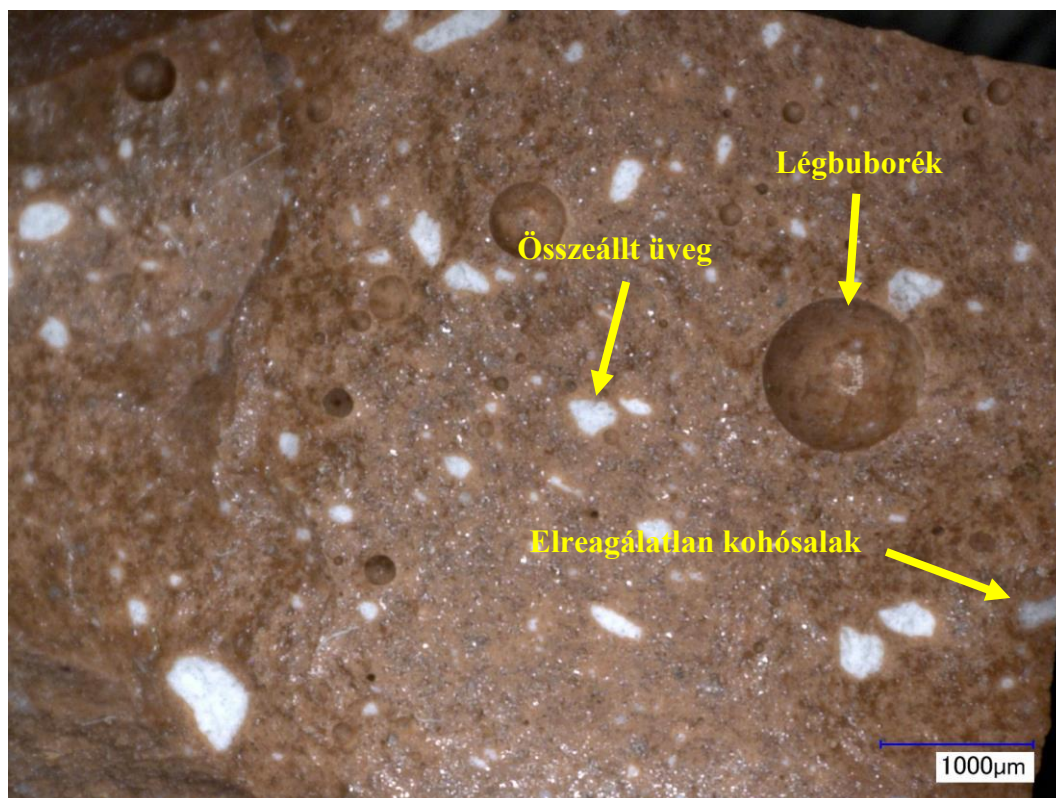
Az eredmények további értelmezése céljából többféle módszert alkalmaztam:

- fénymikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat a próbatestek töretfelületének vizsgálatára, és az esetleges elreagálatlan kohósalak és el nem keveredett, végül összeállt üvegszemcsék kimutatására,
- computer-tomográfiás (CT) képalkotás a belső szerkezet felderítésére,
- röntgendiffrakciós (XRD) mérés a kialakult kristályos fázisok azonosítására, különös tekintettel az esetlegesen kialakuló hidratációs termékekre,
- Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiai (FT-IR) mérés ATR-technika segítségével, az AAC-ekre jellemző elnyelési sávok keresésére.

A fenti vizsgálatoknak alávetett próbatestek megegyeznek a **30. ábrán** feltüntetettekkel.

2.7.1. Fénymikroszkópos vizsgálat

Az összes, üveget tartalmazó próbatest esetén megfigyelhetők összeállt üvegszemcsék és el nem reagált salakmaradványok. (Példaként a mikroszkópos vizsgálatoknál és a CT felvételeknél a 2x30 28N jelű összetétel fog szerepelni.) A standard minta esetén szintén láthatók reagálatlan kohósalak szemcsék 7 és 28 napos korban is (ez a SEM felvételekre is igaz) (**32-33. ábra**).

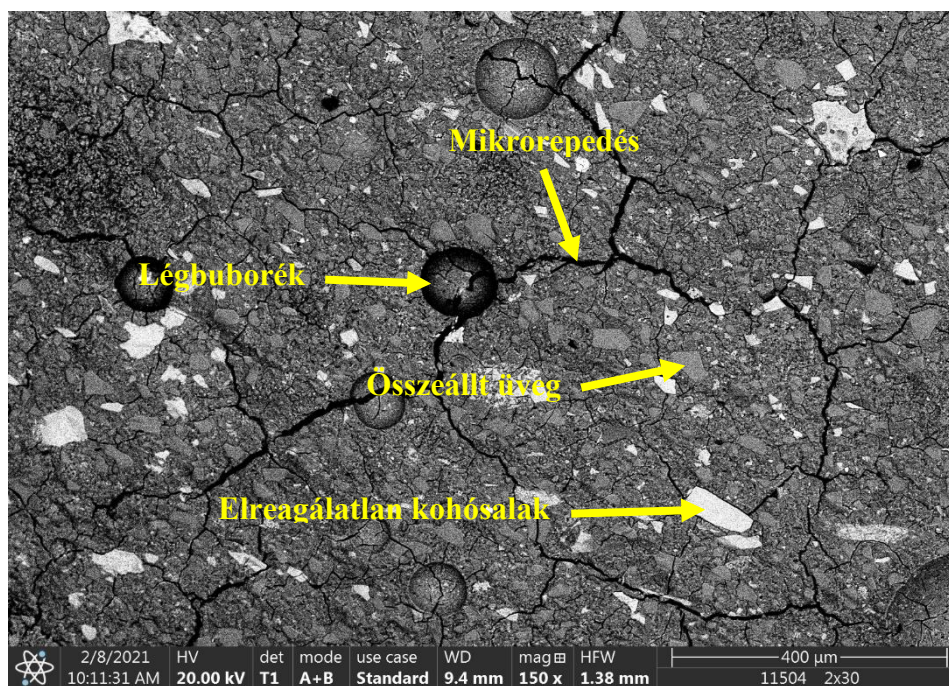


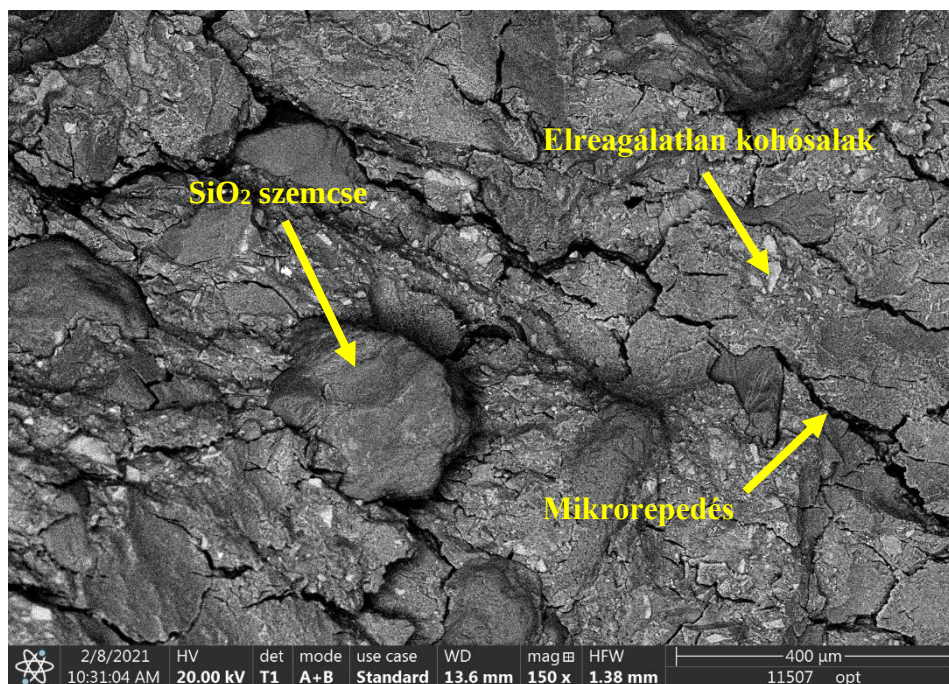


32-33. ábra: A 2x30 28N jelű minta (f), és a standard próbatest (l, 28N) törési felületének fénymikroszkópos felvétele

2.7.2. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat

A SEM felvételek megerősítették a fénymikroszkóppal készített felvételeken látható üveg- és salakszemcsék meglétét, ezen kívül feltárultak a törési felület mikrorepedései (**34-35. ábra**).

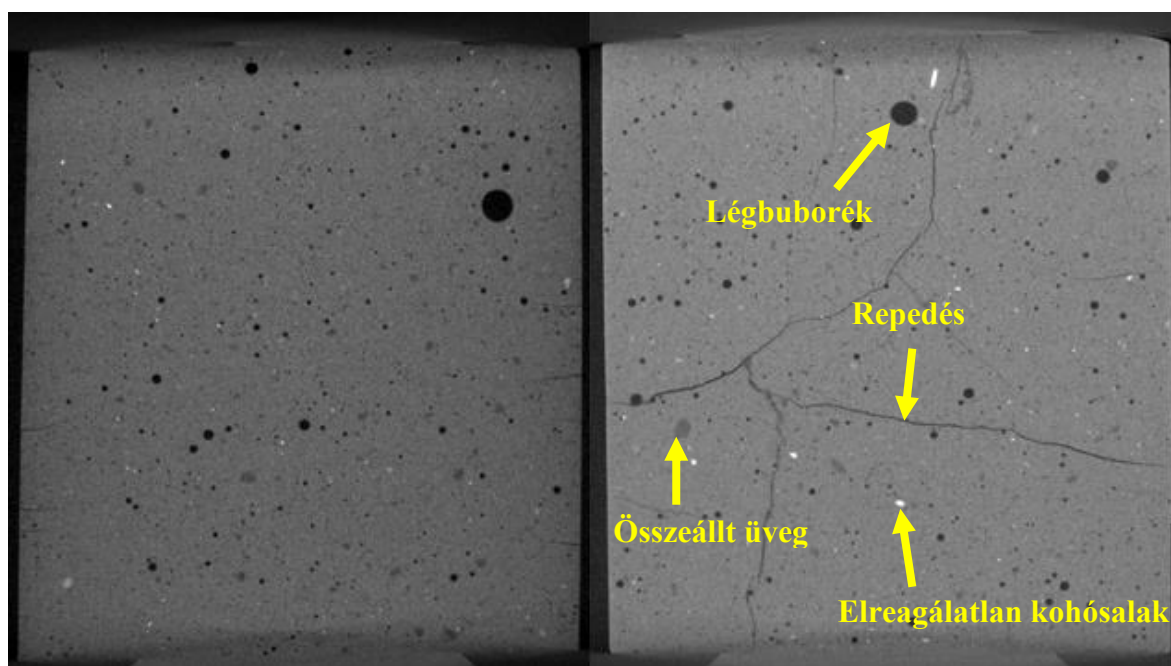


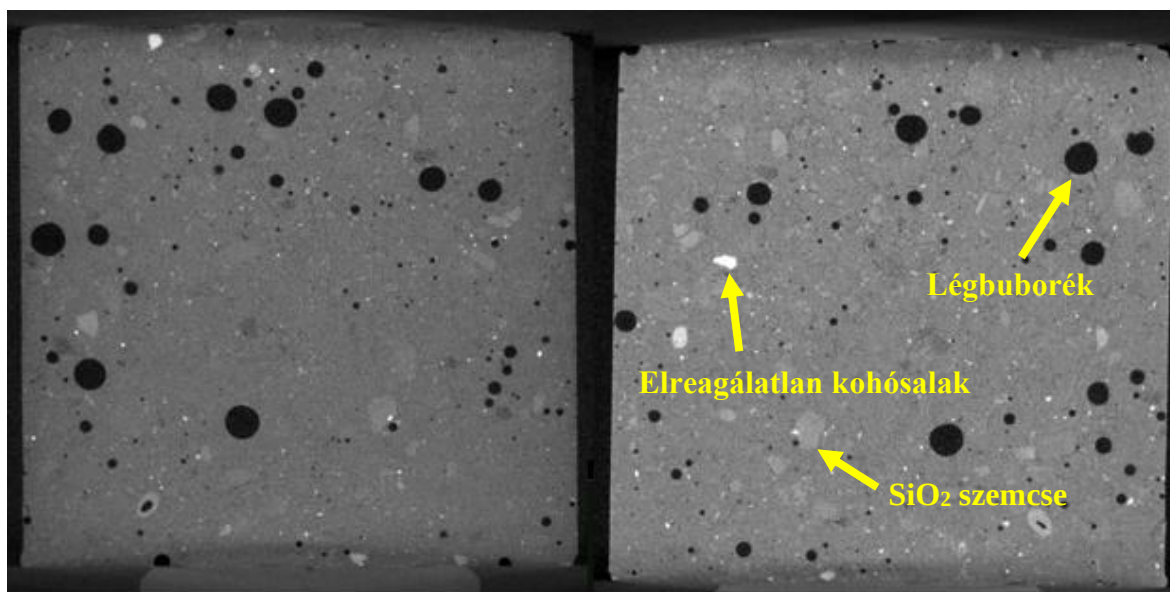


34-35. ábra: A 2x30 28N jelű minta (f), és a standard próbatest (l, 28N) törési felületének azonos nagyítású SEM felvételei

2.7.3. CT vizsgálat

A CT-felvételek felfedték a próbatestek belső szerkezetét, és a 28 napos üvegtartalmú minták esetén láthatóvá tették a száradási zsugorodás okozta repedéseket, ezek azonban - a már korábban leírt indoklás miatt - a szabványhomokot tartalmazó standard esetén nem jelentek meg. A mikroszkópos felvételekhez hasonlóan itt is megfigyelhetők az el nem reagált salakszemcsék, az üveg agglomerátumok, és a légbuborékok is (**36-37. ábra**).

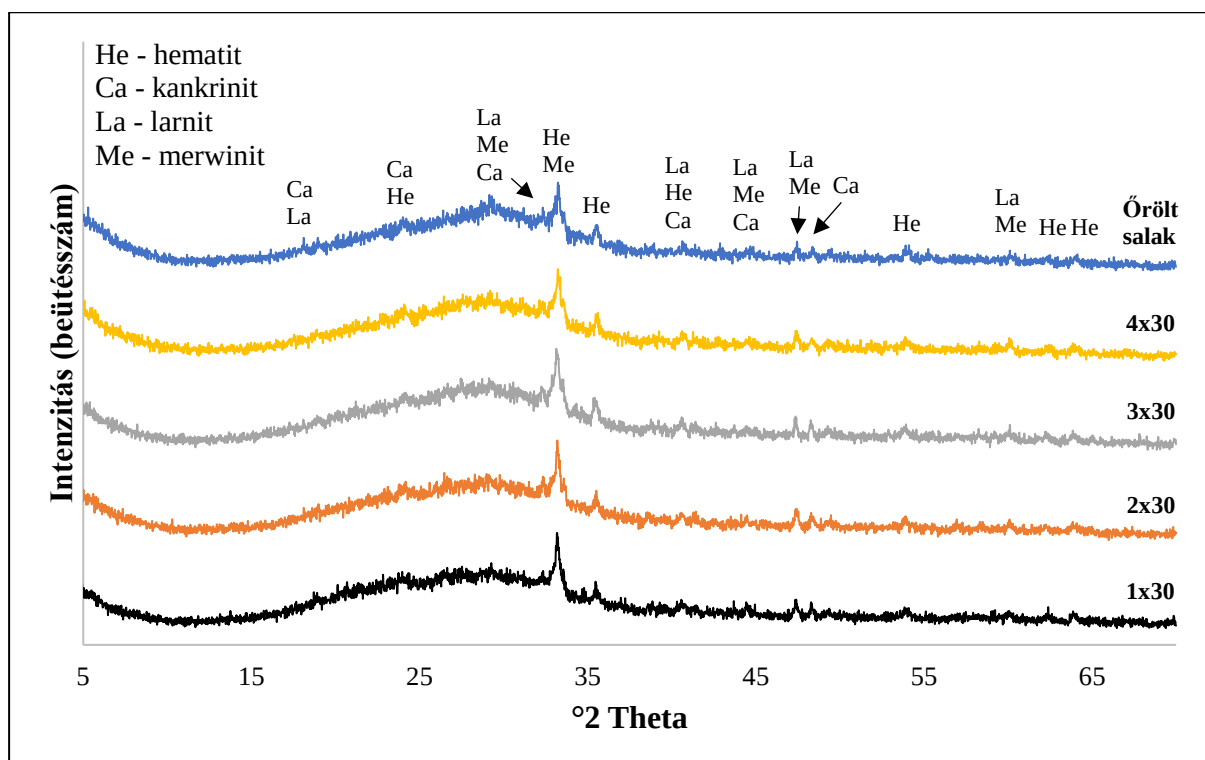




36-37. ábra: A 2x30 7N és 28N testek (fent, balról jobbra) és a 7 és 28 napos standardok (lent, balról jobbra) CT-felvételei

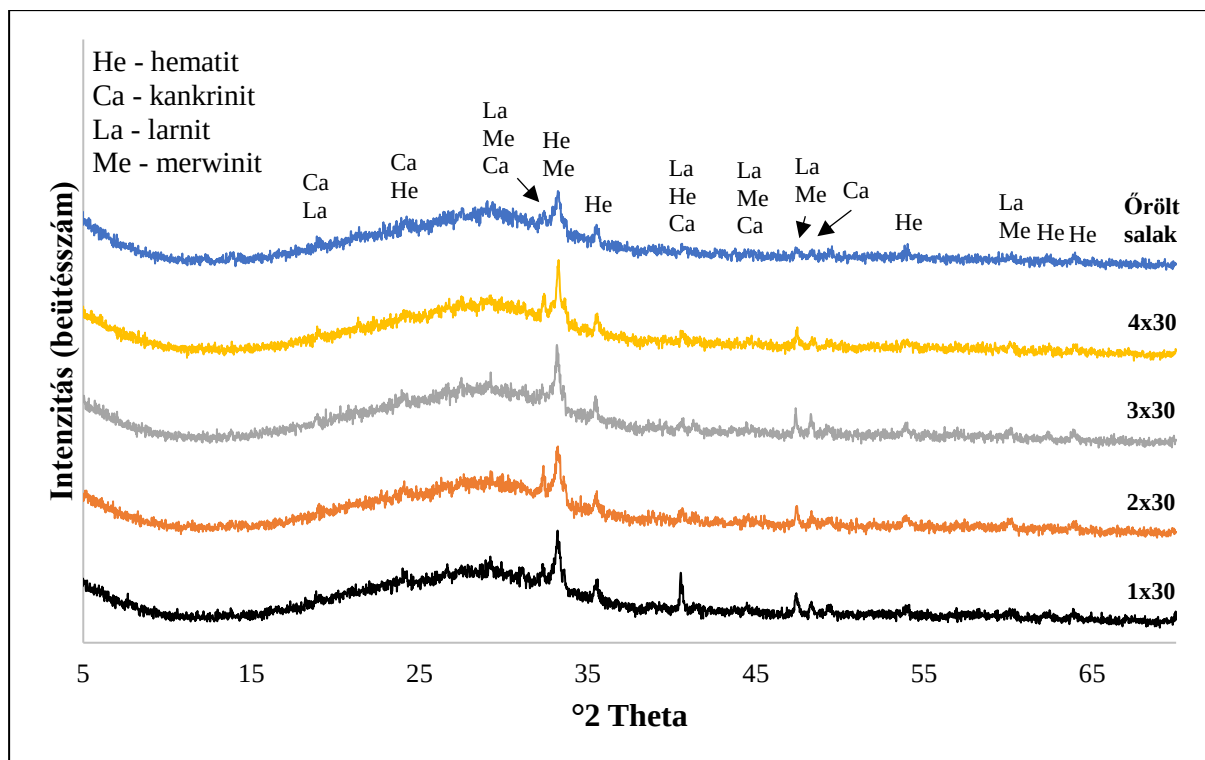
2.7.4. XRD analízis

A **38. ábrán** a különböző őrlési idejű, üvegtartalmú és őrlött kohósalakot tartalmazó próbatestek pordiffrakciós felvétele látható 7 napos korban.



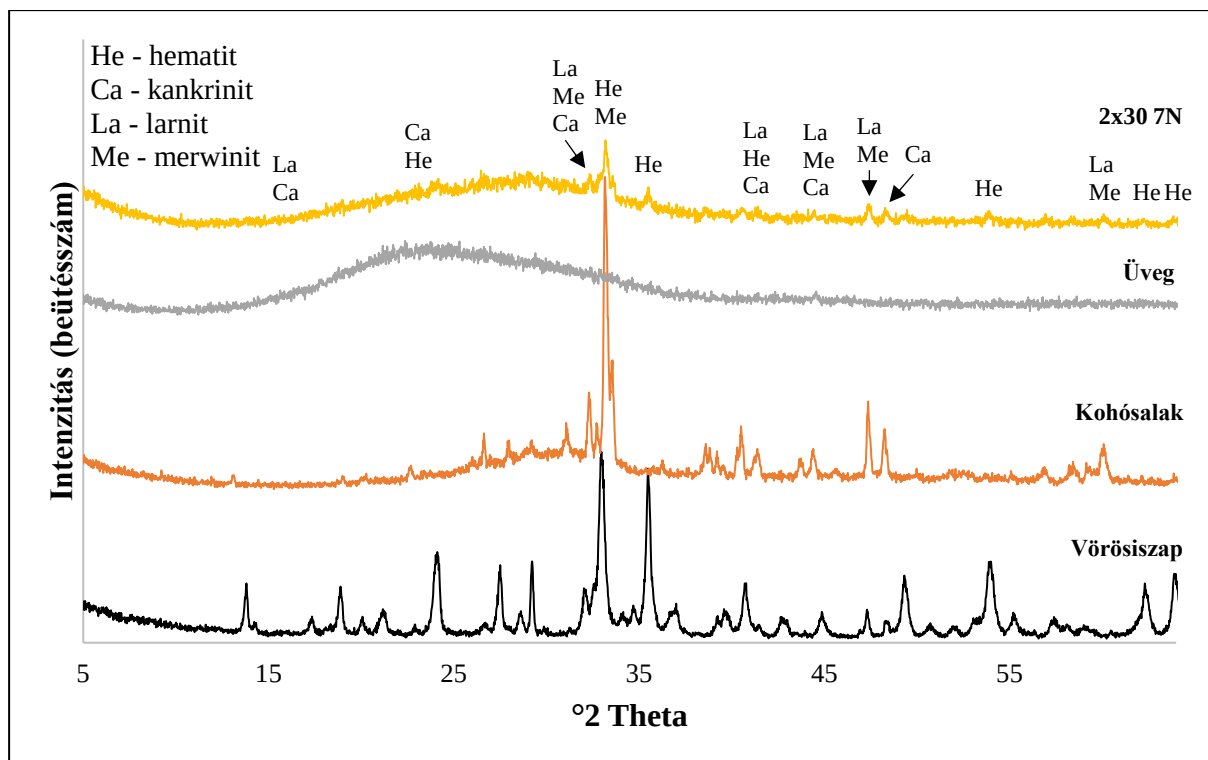
38. ábra: Az üveg és őrlött salak tartalmú testek XRD felvételei 7 napos korban

Ugyanazon összetételű próbatestek 28 napos felvételei (**39. ábra**).



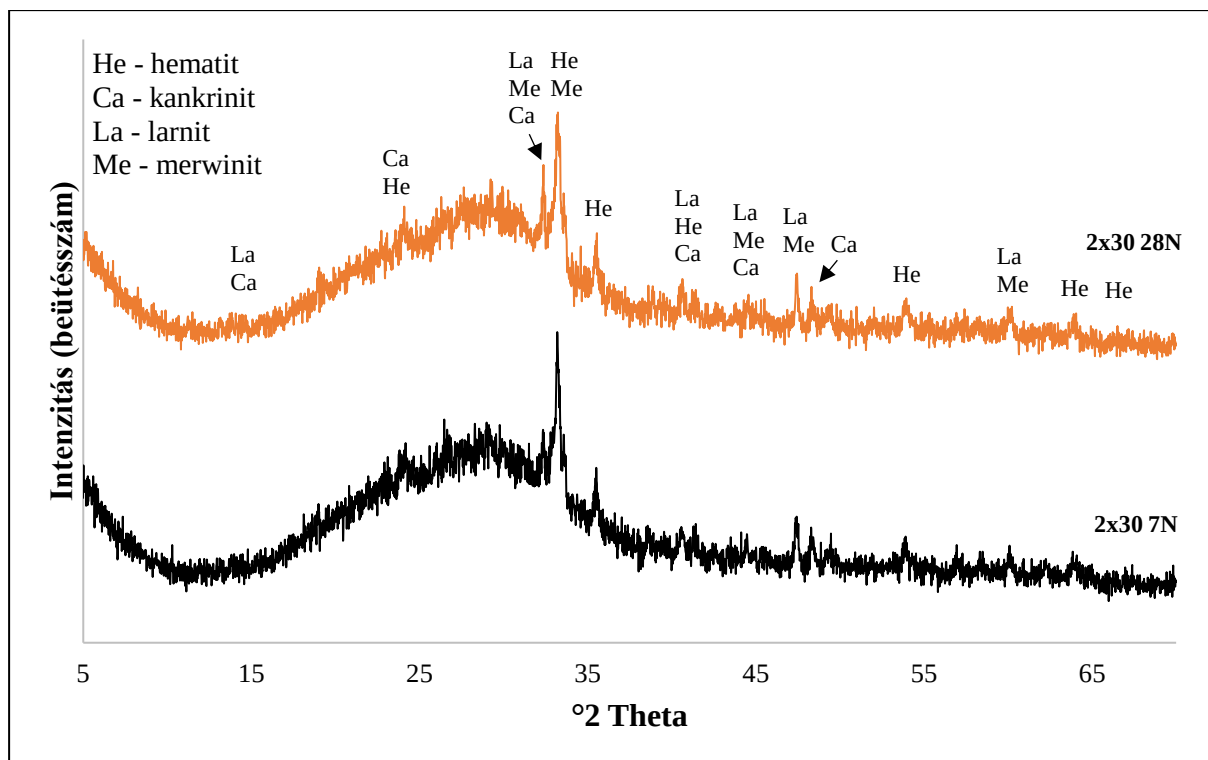
39. ábra: Az üveg és őrölt salak tartalmú testek XRD felvételei 28 napos korban

A felvételeken a kohósalakból (merwinit) és a vörösiszapból (hematit, kankrinit, larnit) származó fázisok jelentek meg az üveghulladék nagy amorf sávjára extrapolálódva. A kohósalakból esetlegesen kialakuló, a klasszikus cementekre jellemző hidratációs termékeket nem lehet kimutatni, aminek több oka is lehet. Egyrészt ez bizonyíték arra, hogy nem C-S-H gél keletkezik, hanem alkáli aktivált cement (geopolimer), másrészt a kimutatást nehezíti az üveghulladék nagy mennyisége (64,25% (m/m)) miatti amorf gyűrű, ami elfedi a kis intenzitású csúcsokat. A **40. ábrán** szerepelnek az alapanyagok (kohósalak, vörösiszap és üveghulladék) felvételei és összehasonlításként a 2x30 jelű összetétel 7 napos felvétele (a röntgendiffrakciós csúcsok azonosítása az előző felvételeknek megfelelő).



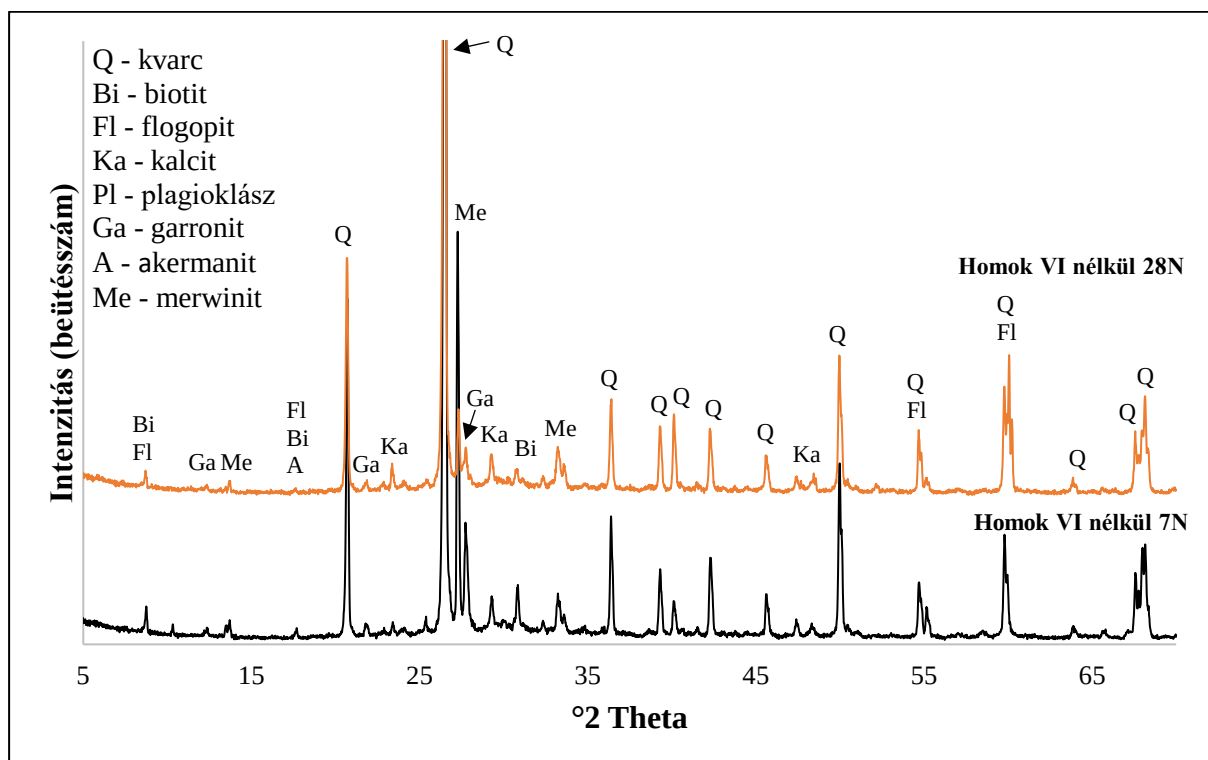
40. ábra: A 2x30 7N jelű összetétel és az alapanyagok XRD felvételei

A 38-39. ábrán továbbá az is megfigyelhető, hogy 7 és 28 napos korban a kimutatott fázisok minősége azonos, mennyiségükben pedig alig van eltérés. A mennyiségi eltéréseket a kohósalak el nem reagált hányadának változása okozza (ez bizonyítottan jelen van a korábbi vizsgálati eredmények alapján). A 7 és 28 napos összetételek felvételeinek hasonlóságát szemlélteti a **41. ábra**, szintén 2x30 jelű próbatestek példáján.



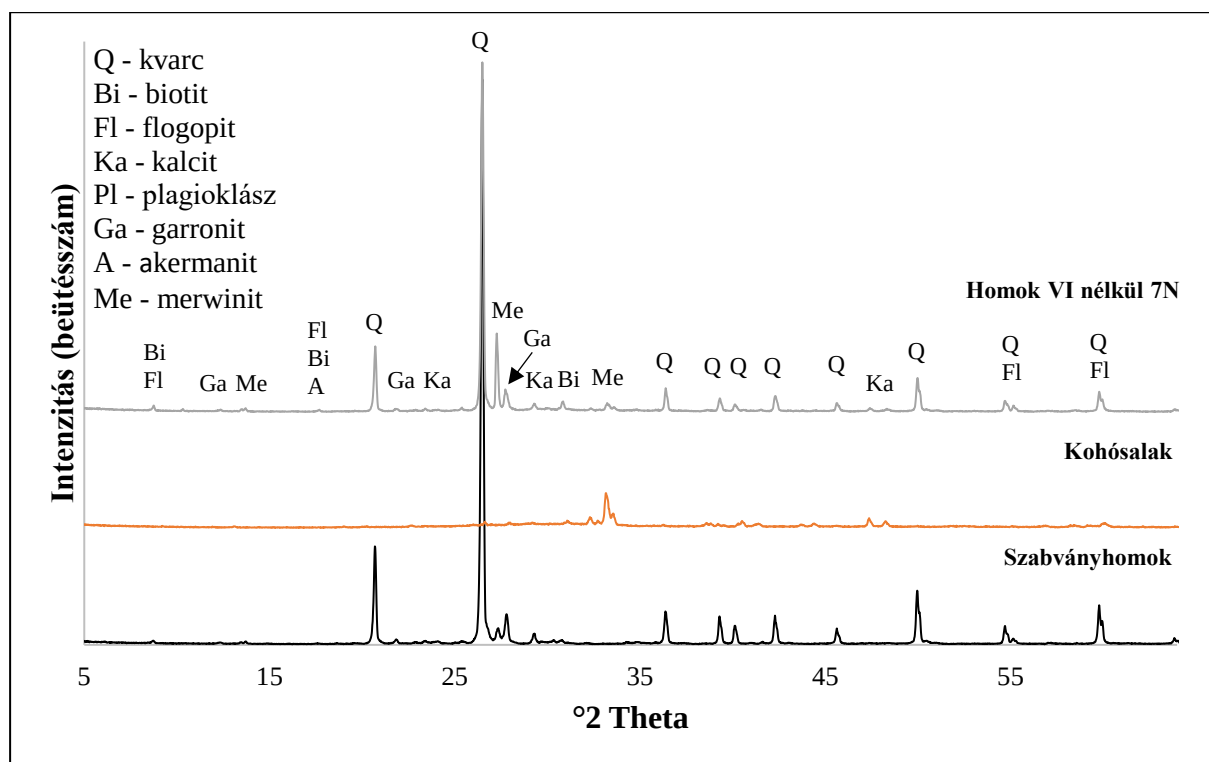
41. ábra: 7 és 28 napos felvételek összehasonlítása a 2x30 jelű minták esetén

A standard próbatestek 7 és 28 napos korban készült felvételei a **42. ábrán** láthatók.



42. ábra: A standardok 7 és 28 napos korban készült felvételeinek összehasonlítása

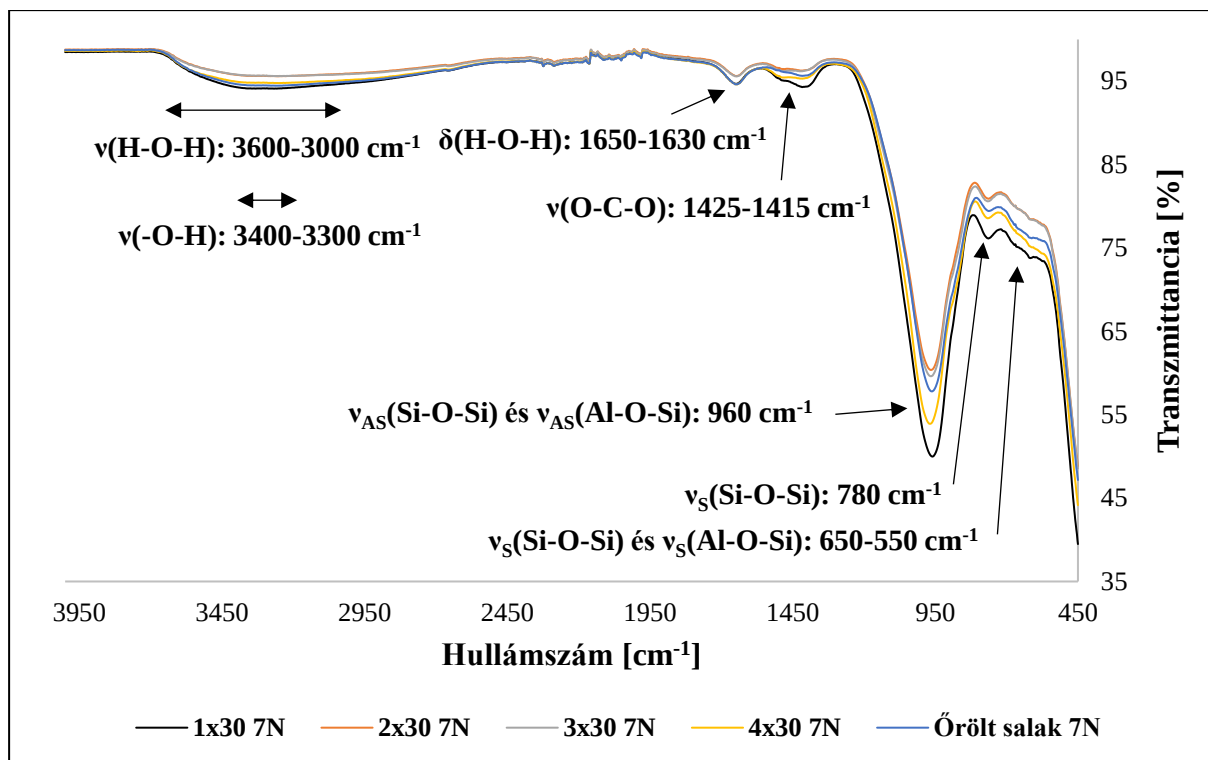
Az üvegtartalmú próbatestekhez hasonlóan itt sem látszanak hidratációs termékek csúcsai, a geopolimer termékek pedig amorfak. A kiindulási anyagokból származó csúcsok - az akermanit és a merwinit a kohósalakból, minden más a szabványhomokból - látszanak. Ennek szemléltetésére a 7 napos standard felvételét együtt ábrázoltam az alapanyagokéval (kohósalak, szabványhomok), ez a **43. ábrán** látható.



43. ábra: A 7 napos standard és az alapanyagok felvételei.

2.7.5. FT-IR mérések

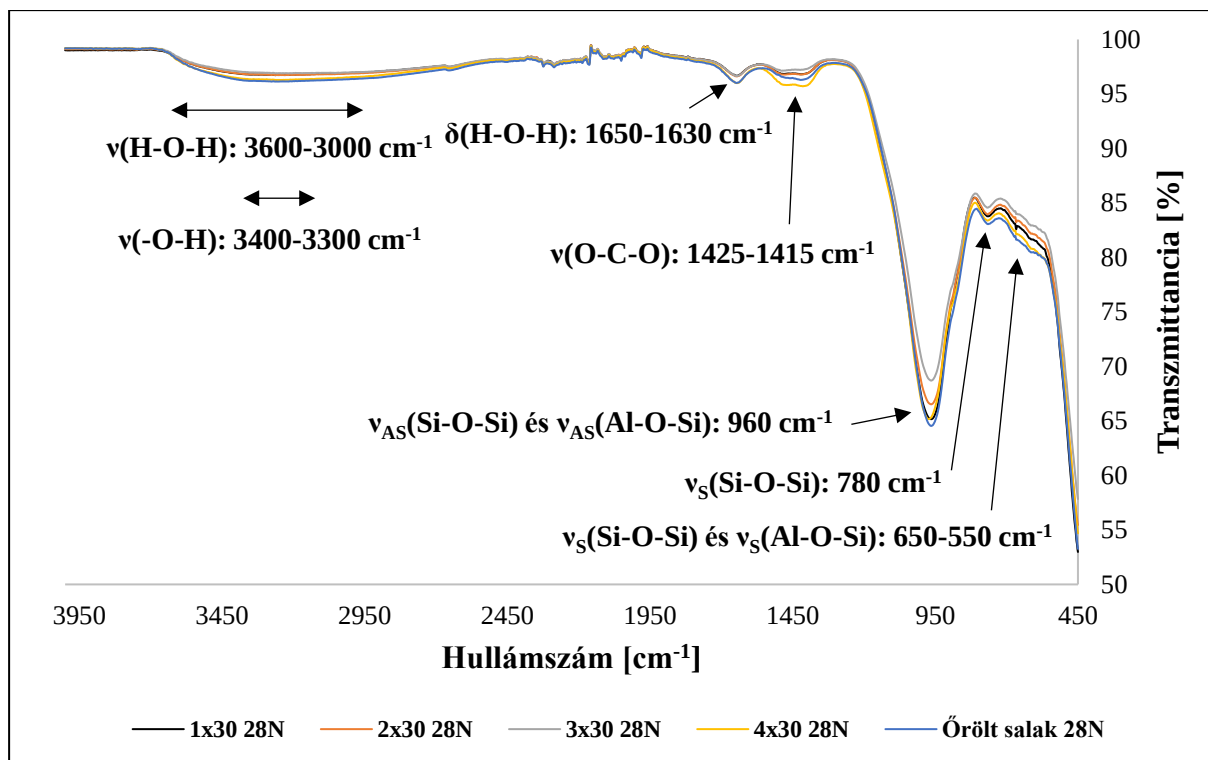
Az FT-IR-spektroszkópiás mérések során a fő cél az AAC mátrixra jellemző „ujjlenyomat” rezgések azonosítása volt. Első lépésként az üvegtartalmú összetételek 7 napos korban készült mintáit vizsgáltam meg, a vonatkozó spektrumokat a **44. ábrán** ábrázoltam.



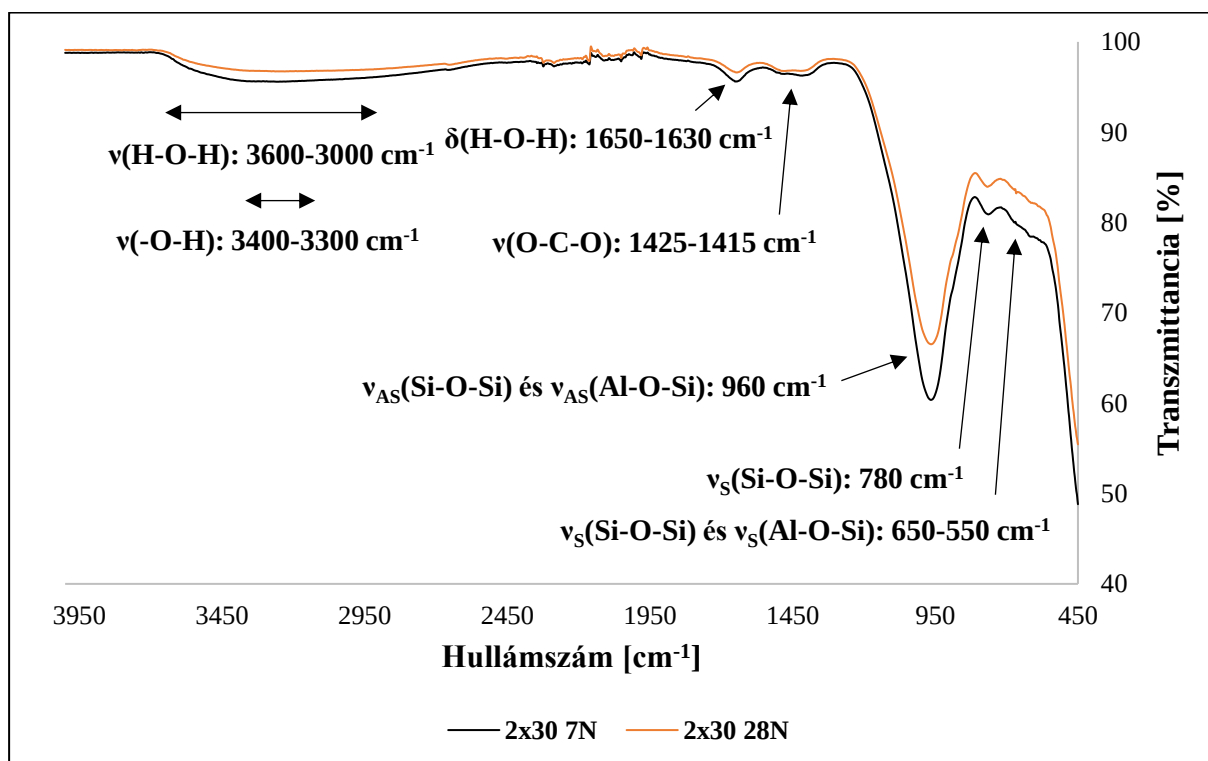
44. ábra: A 7 napos üvegtartalmú összetételek FT-IR spektrumai.

Az AAC-szerkezet ujjlenyomat-rezgései az 1000 cm^{-1} alatti rezgések, ezen belül a Si-O-Si és Al-Si-O kötések szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgései (ν_S és ν_{AS}). Az $1425\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$ között elhelyezkedő O-C-O vegyértékrezgés a magas NaOH tartalom miatt bekövetkező karbonátosodás eredménye. Az előzőeken kívül megjelenik még a tapadó víz vegyérték- és deformációs rezgése ($3600\text{--}3000$ és $1650\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$), illetve a szabad -OH csoportok vegyértékrezgése is ($3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$).

A 28 napos minták spektrumán az elnyelési sávok helye azonos volt (**45. ábra**), de a transzmittancia némileg kisebbnek adódott a 7 naposan felvett értékeknél (**46. ábra**).

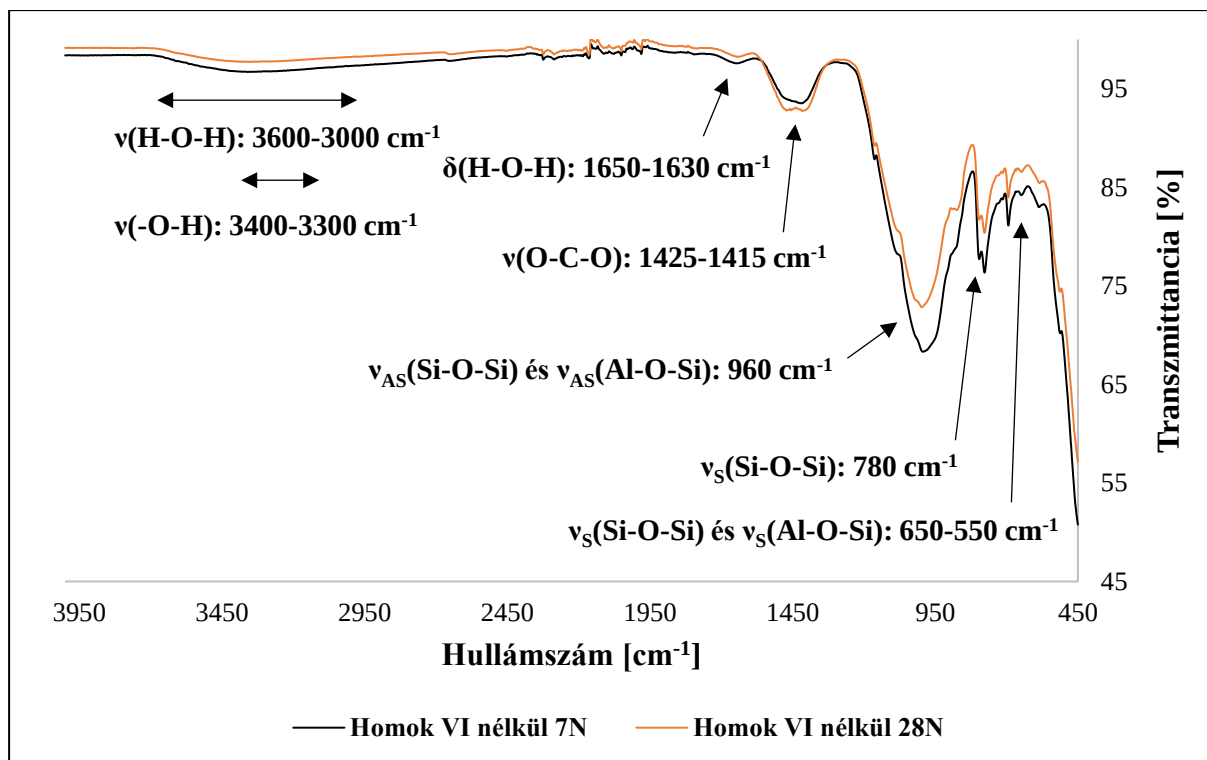


45. ábra: A 28 napos üvegtartalmú összetételek FT-IR spektrumai.



46. ábra: A transzmittancia különbségek szemléltetése a 2x30-as jelű összetételek esetén.

A standard tesztek esetén az elnyelési sávok helye azonos és hasonló tendencia figyelhető meg a transzmittancia csökkenésében a 7 és 28 napos készített felvételek esetén (47. ábra).



47. ábra: A transzmittancia különbségek szemléltetése a standard összetételek esetén.

Elvégzett kísérleteim, méréseim alapján elmondható, hogy kohósalak, vörösiszap és mész-nátron üveghulladék alkalmazásával (megfelelően megválasztott kísérleti paraméterek mellett) előállítható olyan kötőanyag, aminek a maximális nyomószilárdsága (62,2 MPa) a cement szabványban (MSZ EN 197-1) meghatározott legnagyobb szilárdsági osztály értékét (52,5 MPa) is meghaladja. A kialakult szervesetlen polimer szerkezet szilárdsági jellemzőinek változása anyagszerkezeti vizsgálatokkal (SEM, CT, XRD, FT-IR) jól nyomon követhetők.

3. Összefoglalás, jövőbeli célkitűzések

Kísérleti munkám során meghatározásra került a darálással és szítással szétválasztott üvegfrakciók megfelelő F/SZ tömegaránya, ami mellett a nyomószilárdság maximálható, a legjobb eredmény (25,3 MPa) 7 napos korban 0,338-as F/SZ arány esetén érhető el.

Az üveghulladék nagy energiájú őrlésének első fázisában állandó 30 perces őrlési idő mellett meghatároztam az optimális fordulatszámot, ez 200 RPM-nek adódott, amellyel 7 napos korban 42,0 MPa szilárdság érhető el.

A második fázisban állandó fordulatszám (200 RPM) alkalmazása mellett az őrlési időt változtattam, itt a 3x30 perces őrlési idő bizonyult a legjobbnak a szilárdság, egy hetes korban 60,9 MPa-nak adódott. Ez a nyomószilárdság érték már meghaladja a cementszabványban előírt legnagyobb szilárdsági osztály (52,5 MPa) értékét. Ez feltétlenül biztató az alternatív kötőanyagok fejlesztése során.

A kohósalak azonos paraméterek őrlésére vonatkozó kísérlet a - megnövekedett folyadékigényt figyelembe véve - nem volt sikeres, mivel a túlzottan megnövekedett reakciókészség miatt túl gyors volt a kötés. További vizsgálatok szükségesek annak megállapítására, hogy a kohósalak kisebb őrlési ideje miként befolyásolja a mechanikai és kötési tulajdonságokat.

A 200 RPM fordulatszám melletti, változó őrlési idejű összetételekkel, az őrlött salakos próbatesttel és egy standard mintával 28 napos korban is elvégeztem a nyomószilárdság vizsgálatokat. A 2x30 perces őrlési idejű összetétel bizonyult a legjobbnak (62,2 MPa), viszont a párhuzamos mérések eredményeinek nagy volt a szórása Ennek oka az lehet, hogy a minták felületén a tárolás során számos hajszálrepedés keletkezett, amit okozhat egy a felületen bekövetkező dehidratációs folyamat. Repedésmentes próbatestek előállításához a nedvességtartalomnak elegendőnek kell lennie a kötési és a szilárdulási mechanizmus során, emiatt szükségesnek tartom egy újabb vizsgálat elvégzését, amikor a próbatesteket a kizsaluzás és a 28 napos vizsgálat között víz alatt tárolom.

A fénymikroszkópos és SEM vizsgálatok megmutatták, hogy a próbatestek elreagálatlan kohósalakot és légbuborékokat tartalmaznak, a CT felvételek pedig felvilágosítást adtak a próbatestek belső szerkezetéről: a légbuborékok nagyságáról és mennyiségéről továbbá a száradási zsugorodás következtében kialakult repedésekről.

Az XRD spektrumok kiértékelésekor kiderült, hogy a próbatestek felépítésében részvevő komponensek alapvetően amorf állapotúak, a detektálható kristályos fázisok a kiindulási anyagokból származnak. Ez alapján még nem eldönthető, hogy a cementekre jellemző hidratációs termékek, vagy a geopolimerizáció termékei építik-e fel a szerkezetet, ezen kívül nehézkessé teszi a pontos kiértékelést a töltőanyag (szabványhomok vagy üveg) nagy mennyisége is. Az előzőek alapján a felvételeket célszerű megismételni a töltőanyag távollétében.

Az összetétel kötés szintű vizsgálatára FT-IR méréseket végeztem, amelyek során azonosítottam az AAC-mátrixra jellemző ujjlenyomat rezgéseket, tehát megállapítható, hogy alkáli aktivált szervesetlen polimerek alakultak ki. Ezen kívül az is kiderült, hogy a próbatestek enyhén karbonátosodtak.

Megállapítható tehát, hogy az üveghulladék alkalmas adalékanyagként történő felhasználásra, a mechanokémiai aktiválás után nagy valószínűséggel részt vesz a geopolimerizációs folyamatokban, bár ez utóbbi megállapítás igazolására további kísérletek elvégzésére van szükség.

Összefoglalásként kimondható, hogy kizárólag hulladék bázison alkáli aktivált cementek előállíthatók, azok tulajdonságai tervezetten változtathatók. Az elérhető szilárdság összemérhető nagyságú a klasszikus cement szabvány megkövetelt értékeivel és annak alakulása anyagszerkezeti vizsgálatokkal jól nyomon követhető.

Irodalomjegyzék

- [1] GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes, 2015, 19-47.
- [2] ROY, Della M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. Cement and concrete research, 1999, 29.2: 249-254.
- [3] BAKHAREV, Tanya; SANJAYAN, Jay G.; CHENG, Y.-B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. Cement and Concrete Research, 2000, 30.9: 1367-1374.
- [4] PALOMO, Angel; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. Cement and concrete research, 1999, 29.8: 1323-1329.
- [5] ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. Materials Letters, 2001, 47.1-2: 55-62.
- [6] GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. Cement and concrete research, 2013, 52: 112-122.
- [7] GARCIA-LODEIRO, I.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. Cement and Concrete Composites, 2013, 39: 82-92.
- [8] GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In: Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. Woodhead Publishing, 2015. p. 49-73.
- [9] FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana María. Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. 2000.
- [10] VAN DEVENTER, Jannie SJ; PROVIS, John L.; DUXSON, Peter. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymers cement. Minerals Engineering, 2012, 29: 89-104.
- [11] WANG, Shao-Dong; SCRIVENER, Karen L. Hydration products of alkali activated slag cement. Cement and Concrete Research, 1995, 25.3: 561-571.
- [12] FU-SHENG, Wang; RUI-LIAN, Sun; YING-JING, Cui. Study on modification of the high-strength slag cement material. Cement and concrete research, 2005, 35.7: 1344-1348.
- [13] SHI, Caijun; ROY, Della; KRIVENKO, Pavel. Alkali-activated cements and concretes. CRC press, 2003.
- [14] GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicate articles and structures. Russian, Budivel'nyk Publish., Kiev, 1967.
- [15] PALACIOS, Marta; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. Cement and concrete research, 2005, 35.7: 1358-1367.
- [16] RAJAOKARIVONY-ANDRIAMBOLOLONA, Z., et al. Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1 N) at 40 C: structure, composition and origin of the hydrated layer. Journal of materials science, 1990, 25.5: 2399-2410.
- [17] ROY, Amitava, et al. Activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-Earth hydroxides. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75.12: 3233-3240.
- [18] HIND, Andrew R.; BHARGAVA, Suresh K.; GROCOTT, Stephen C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 1999, 146.1-3: 359-374.
- [19] SIDRAK, Yousry L. Dynamic simulation and control of the Bayer process. A review. Industrial & engineering chemistry research, 2001, 40.4: 1146-1156.
- [20] CHANDRA, Satish. Waste materials used in concrete manufacturing. Elsevier, 1996.
- [21] SALOPEK, B.; STRAZISAR, J. The Influence of red mud impoundments on the environment. LIGHT METALS-WARRENDALE-, 1993, 41-41.
- [22] COOLING, D. J.; CLENISTER, D. J. Practical aspects of dry residue disposal. Light Metals 1992, 1992, 25-31.

- [23] PAREKH, B. K.; GOLDBERGER, W. M. An assessment of technology for possible utilization of Bayer process muds. U. S. Environ. Prot. Agency, Off. Res. Dev., Rep. EPA, 1976, EPA-600/2-76-301, 143, 1976.
- [24] DI SAN FILIPPO, A. Riutilizzo del fango rosso. Rendiconti del seminario della Facolta di Scienze dell'Universita di Cagliari, 1980, 50.3-4.
- [25] PRASAD, P. M.; SHARMA, J. M. Characterization of and applications for an Indian red mud. Proc Electrometallurgy, 1986, 12-23.
- [26] KEHAGIA, Fotini. Construction of an unpaved road using industrial by-products (bauxite residue). WSEAS transactions on environment and development, 2014, 10: 2224-3496.
- [27] QI, J. Z., et al. Experimental research on road materials of red mud. University of Huazhong Science and Technology: Wuhan, China, 2005, 82.
- [28] YANG, J. K., et al. Engineering application of basic level materials of red mud high level pavement. China Munic. Eng, 2006, 5: 7-9.
- [29] JITSANGIAM, Peerapong; NIKRAZ, Hamid. Sustainable use of coarse bauxite residue for alternative roadway construction materials. Australian Journal of Civil Engineering, 2013, 11.1: 1-12.
- [30] KALKAN, Ekrem. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. Engineering geology, 2006, 87.3-4: 220-229.
- [31] XING, G.; JIAO, Z. Z. The development of non-autoclaved brick made of red mud and fly ash. Rare Metals Cemented Carbides, 1993, 6: 154-163.
- [32] YANG, A. P. The development of brick made of red mud and fly ash. Light Metals, 1996, 12.1718: 35.
- [33] BO, Wu, et al. The Study of Producing Aerated-Concrete Blocks from Red-Mud [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2005, 6.
- [34] QIU, X. R.; QI, Y. Y. Reasonable utilization of red mud in the cement industry. Cem. Technol, 2011, 6: 103-105.
- [35] PAN, Z. H. Research on Solid Activator—Slag and Red Mud Cement. University of Nanjing Technology: Nanjing, China, 1999.
- [36] LIANG, N. X.; ZHANG, D. L.; YAN, Z. X. Study on performance of road made by cement red mud concrete. China J. Highw. Transp, 1996, 9: 6-11.
- [37] ZHONG, S. Red mud as admixture of concrete cements. Jian Gong Ji Shu, 1994, 3: 17-22.
- [38] BAYAT, A.; HASSANI, A.; YOUSEFI, A. A. Effects of red mud on the properties of fresh and hardened alkali-activated slag paste and mortar. Construction and Building Materials, 2018, 167: 775-790.
- [39] CHENG, Xiaowei, et al. Utilization of red mud, slag and waste drilling fluid for the synthesis of slag-red mud cementitious material. Journal of Cleaner Production, 2019, 238: 117902.
- [40] DE GUTIÉRREZ, Ruby Mejía; VILLAQUIRÁN-CAICEDO, Mónica A.; GUZMÁN-APONTE, Luis A. Alkali-activated metakaolin mortars using glass waste as fine aggregate: Mechanical and photocatalytic properties. Construction and Building Materials, 2020, 235: 117510.
- [41] TORRES-CARRASCO, Manuel; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. Journal of cleaner production, 2015, 90: 397-408.
- [42] VINAI, Raffaele; SOUTSOS, Marios. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. Cement and Concrete Research, 2019, 116: 45-56.
- [43] TCHAKOUTÉ, Hervé K., et al. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. Construction and Building Materials, 2016, 114: 276-289.
- [44] HE, Pingping, et al. A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement. Construction and Building Materials, 2020, 240: 117983.
- [45] TONIOLO, Nicoletta, et al. Novel geopolymers incorporating red mud and waste glass cullet. Materials Letters, 2018, 219: 152-154.