



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022.**



**Cement kiegészítőanyag fejlesztése hulladék Ytong por
újrahasznosításával**

Készítette: Badacsonyi Nikolett

Témavezető: dr. Kristófné dr. Makó Éva, Óze Csilla

Mérnöki kar, Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022. november 6.

Absztrakt

A betonban kötőanyagaként felhasznált cement nagy mennyiségben gyártott termék. A cement félkész terméke a portlandcementklinker, ami az agyag és mészkő magas hőmérsékletű égetésével állítható elő. A portlandcementklinker gyártása jelentős CO₂ kibocsátással jár (kb. 900 kg CO₂/t). A keletkező környezetterhelő gázok mennyiség, valamint a gyártástechnológia energiaigénye csökkenthető különböző kiegészítőanyagok alkalmazásával. A szabványban engedélyezett kiegészítőanyagok (pl. pernye, granulált kohósalak) nagyrésze más iparágak mellékterméke, amelyek mennyisége a körforgásos gazdaságra való átállás miatt egyre csökken, ennél fogva fontos az új kiegészítőanyagok kutatása, különös tekintettel a hulladékanyagok (pl. Ytong por) hasznosításának vizsgálatára.

A kutatásomban az Ytong por száraz és nedves közegű mechanokémiai aktiválását végeztem el különböző anyagú (ZrO₂ és acél) őrlőtégely és őrlőtest alkalmazásával. A mechanokémiai aktiválás során bekövetkező szerkezeti változásokat röntgendiffrakcióval (XRD), termikus analízissel (TA) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) követtem nyomon, továbbá meghatároztam az aktivált minták fajlagos felületét. A puccolános reaktivitás jellemzésére megvizsgáltam az aktivált minták mészmegkötő képességét, illetve cement kiegészítőanyagként alkalmaztam habarcs próbatestek készítésénél. Meghatároztam az aktivált mintákat tartalmazó habarcs bedolgozhatóságát és a próbatestek 7 és 28 napos hajlító- és nyomószilárdságát.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi összefoglaló	2
2.1 Cement [3-7]	2
2.2 Cement hidratációja [4, 7]	7
2.3 Ytong pórusbeton [9-11]	8
2.4 Mechanokémiai aktiválás [12-14]	9
3. Kísérleti rész.....	13
3.1 Kísérlethez használt anyagok	13
3.1.1 Kísérlethez használt Ytong por	13
3.1.2 Cement és homok	15
3.2 Ytong por mechanokémiai aktiválása és annak vizsgálata.....	16
3.2.1 Röntgendiffrakciós vizsgálat.....	17
3.2.2 Termoanalitikai vizsgálat	20
3.2.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat	21
3.2.4 Fajlagos felület vizsgálata	23
3.2.5 Mészmegkötés vizsgálat.....	25
3.3 Aktivált minták alkalmazása cement kiegészítőanyagként	25
3.3.1 Próbatetek készítése.....	26
3.3.2 Bedolgozhatóság vizsgálata	26
3.3.3 Szilárdság vizsgálata	27
4. Összefoglaló	30

1. Bevezetés

A portlandcement az egyik legnagyobb mennyiségben használt építkezési anyag, nagyjából évente 2 gigatonna kerül felhasználásra építkezések során, és csaknem 7%-al járul hozzá a világ teljes ember általi CO₂ kibocsátásához a gyártása. Előállítása során nem csak üvegház hatású gázok keletkeznek, hanem nagy a vízigénye is, mely véges alapanyag. Az agyagot és mészkövet égetve kapjuk meg a portlandcementklinkert, aminek az előállításakor jelentős mennyiségű CO₂ kerül a levegőbe. [1]

A cementgyártás környezetterhelő hatását leghatékonyabban a cement kiegészítőanyagokkal való helyettesítésével csökkenthetjük. Kiegészítőanyagokként megemlíthetjük a cementekben is használt, olyan gyártási melléktermékeket (másodnyersanyagokat), mint például a granulált kohósalak, a pernye, a szilikapor. Azonban ezeknek a kiegészítőanyagoknak egyrésze a közeljövőben már nem lesz elérhető (pl. a pernye a széntüzelésű erőművek bezárásával), így szükséges az új kiegészítőanyagok kutatása. Ilyen célra alkalmas lehet a hulladék pórusbeton. Bár a pórusbeton termékek többsége még nem érte el élettartamának végét, de a gyártási és beépítési folyamatok során sok hulladék por keletkezik. [1]

Az Ytong pórusbeton por mechanikai aktiválására irányulóan voltak korábbi kutatások [2], és ígéretes kiegészítőanyagnak mutatkozott. Ezért kutatásom során az Ytong por mechanikai aktiválásával, nagy energiájú őrlésével foglalkozom, ahol különböző őrlési időknél vizsgálom a diszperzitás és az amorfizációs fok változását az őrleményben. A vizsgálataimhoz röntgendiffrakciót (XRD), termoanalitikai módszert (TA), pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) és fajlagos felület mérést használok. Az aktivált Ytong porral 10%-ban helyettesítve a cementet próbatesteket készítek, amiken a szabványnak megfelelő hajlító- és nyomószilárdság méréseket végzek.

2.Irodalmi összefoglaló

2.1 Cement [3-7]

A kötőanyagok létfontosságú szerepet töltenek be az építőiparban. Az első kötőanyagok egyidősek az emberiséggel, időszámításunk előtt már fontos volt, hogy olyan kritériumoknak megfeleljen, mint ellenállás az időjárással szemben. Eleinte kötőanyagként bitument, vagy meszet alkalmaztak a vályogtéglákhoz, ám ezek még nem voltak ellenállóak. Ezért szükség volt, olyan anyagösszetétel kikísérletezésére, ami képes volt a víznek ellenállni kötés után. Az első ilyen anyag a mész és téglapor keveréke volt, ami már a víz alatt is hidraulikusan megkötött. A rómaiak vulkáni tufával bővítették ki az összetevőket, amely a téglapossal együtt úgynevezett puccolánt adott, ez volt a cement elődje. Később a technológia fejlődésével felfedezték a napjainkban is használatos portlandcementet. A portlandcement a legismertebb hidraulikus kötőanyag, nevét az angliai Portlandról kapta. Szilárdságát a kalcium-szilikát ásványok (alit, belit) hidrátvegyületei adják, melyek időállóságát kétezer éves római kori építmények tanúsítják. A műszaki fejlődés növekedésével egyre nagyobb az igény az építkezésre, ahol több és több cement kell.

Lényeges meghatározni, mi is a kötőanyag. Definíció szerint kötőanyagnak nevezünk minden olyan finomra őrölt port, amely víz hatására pépet alkot, majd bizonyos időn belül megköt és eléri a kívánt szilárdságot, valamint képes az építőelemeket szilárdan összekötni. Csoportosítani többféleképpen is tudjuk a kötőanyagokat: előállításuk, ásványi eredetük és kötési mechanizmus szerint. Előállításuk szerint lehetnek mesterségesek és természetesek. Többnyire a mesterségesek manapság az elterjedtebbek, ilyen anyagok például a cementek és a gipszek. Ásványi eredetük szerint a kötőanyagok lehetnek szervesek, vagy szervesetlenek. Előbbi közé tartozik a bitumen, a kátrány, az enyv és a gyanta. Szervesetlen kötőanyag a mész, a gipsz és a cement, melyek főleg különböző fémek oxidjaiból, hidroxidjaiból és szilikátjaiból állnak. A kötési mechanizmus alapján lehetnek fizikai vagy kémiai úton megszilárduló kötőanyagok.

A szervesetlen kötőanyagokat az építőipar úgy osztályozza, mint nem hidraulikus, gyengén hidraulikus vagy hidraulikus anyagok. A nem hidraulikus kötőanyagok csak a levegőn képesek szilárdulásra, mivel a vízben oldódhatnak, illetve a víz akadályozhatja a kötés kialakulását. A szilárduláshoz ezeket az anyagokat hagyják kiszáradni (pl. agyag), vagy a levegőben található CO₂-vel hagyják reagálni (pl. mész). A gyengén hidraulikus anyagok,

csak víz jelenlétében képesek a megszilárdulásra, de ez a folyamat nagyon lassan megy végbe. Itt sokszor a megfelelő kötéshez és szilárduláshoz aktiváló komponens szükséges. A hidraulikus kötőanyagok közé tartozik a cement. Ezek a kötőanyagok levegőn és víz alatt is képesek kötni és szilárdulni.

A cement, figyelembe véve az eddig említett csoportosításokat, egy szervetlen, mesterséges, kémiai úton szilárduló, hidraulikus kötőanyag. Vízzel elkeverve képes a hozzákevert adalékanyagot mind levegőn, mind víz alatt vízben oldhatatlan, kőszerű szilárd testté egyesíteni. A portlandcementek mellett ismertek az aluminát- vagy bauxitcementek, melyekben a kalcium-aluminát ásványok hidratációja megy végbe. Dolgozatomban a portlandcementtel fogok foglalkozni a továbbiakban.

A portlandcement szabvány szerint olyan szilikátbázisú hidraulikus kötőanyag, amely a portlandcementklinkeren (K) kívül csak kalcium-szulfátot és adalékokat (0-5 m/m%) tartalmaz. Az MSZ EN 197-1 szabvány az általános felhasználású cementek öt fő fajtáját különbözteti el, amelyek különböző arányban tartalmazzák a cement főalkotórészeit. Így 27 különböző összetételű termék adható meg (1. táblázat). A cementek főalkotórészei: portlandcementklinker (K), granulált kohósalak (S), természetes puccolánok (P), természetes kalcinált puccolánok (Q), savas jellegű pernye (V), bázikus jellegű pernye (W), égetett pala (T), mészkő (L, LL), szilikapor (D).

Az 1. táblázatban látható, hogy a cementek egyik legnagyobb arányú és legfontosabb alkotórésze a portlandcementklinker (K). A portlandcementklinker nem homogén anyag, különböző kristályos fázisokból áll, amiket üveges fázisok kötnek össze. Kémiai összetételét tekintve különböző fém-oxidok építik fel (pl. SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3). A portlandcementklinker legnagyobb mennyiségben kalcium-szilikátokat tartalmaz. Két fő klinkerásványt tudunk kiemelni, amik többek között a cement mechanikai tulajdonságait is meghatározzák. Az első az alit (trikalcium-szilikát), ez a portlandcementklinker legfontosabb és legnagyobb mennyiségben jelenlévő ásványa, ez adja a cement nagy kezdőszilárdságát és befolyásolja a végszilárdságot, viszont tiszta formáiban nagyon ritka és többnyire szennyezett van jelen. Az alitot a portlandcementklinker gyors hűtésével tudjuk csak szobahőmérsékleten stabilizálni. A másik fontos klinkerásvány, a belit (dikalcium-szilikát), amit ugyancsak a polimorf módosulatok közül hirtelen hűtéssel lehet stabilizálni.

Másik főalkotórésze lehet a cementnek a granulált kohósalak (S), ami nyersvas gyártásakor keletkező melléktermék, nagy SiO_2 tartalmú, önállóan kötésre nem képes, de a cement kötése során képződő aktiváló anyag (Ca(OH)_2) jelenlétében már hidraulikus.

A puccolános anyagok (P, Q) természetes eredetűek, főleg reakcióképes szilikát, illetve aluminát-szilikát tartalmú, önmagukban nem kötőképes anyagok. Finomra őrölve és víz jelenlétében oldott Ca(OH)_2 -vel reagálnak (hasonlóan a kohósalakhoz) és szilárd kalcium-szilikát- és kalcium-aluminát-vegyületeket képeznek. Lehetnek természetesek (P) vagy természetes kalcináltak (Q). A természetes kalcináltak hőkezeléssel aktivált vulkanikus eredetű agyagok, palák vagy üledékes kőzetek.

A pernye (V, W) szénpor elégetésekor képződő porszerű anyag, a kazánok füstgázaiból elektrosztatikusan, vagy mechanikusan választják ki. A cementben csakis ilyen módszerrel nyert pernyét szabad alkalmazni. Megkülönböztethetünk savas (V), illetve bázikus (W) jellegű pernyéket. A savas jellegű pernye alapvetően reakcióképes SiO_2 -t és Al_2O_3 -at tartalmaz, míg a bázikus jellegű reakcióképes CaO -t is tartalmaz.

Az égetett pala (T) speciálisan égetett olajpala, amely klinkerásványokat, javarészt dikalcium-szilikátot és monokalcium-aluminátot tartalmaz. Ha az égetett palát finomra őröljük, akkor a portlandcementhez hasonló hidraulikus és puccolános tulajdonságokkal rendelkező anyagot kapunk.

A cementhez használt mészkőnek (L, LL) több követelménynek is meg kell felelnie. A kalcium-karbonát tartalom minimuma 75 m/m%, az agyagtartalom maximuma 1,2 m/m%, és a szervesszén-tartalom pedig legfeljebb az L-nél 0,2 m/m% az LL-nél 0,5 m/m% lehet.

A szilikapor (D) szilícium- valamint ferro-szilícium-ötvözetek gyártása során, a nagy tisztaságú kvarc szenes redukciójakor keletkező finom gömbalakú részecskéket tartalmaz. Az amorf SiO_2 tartalma minimum 85 m/m% legyen, de az elemi Si tartalom maximum 0,4 m/m% lehet.

1. táblázat Az általános felhasználású cementek fajtáinak alkotórészek szerinti csoportosítása [3, 5]

Fő cementfajták	A 27 termék jelölése (az általános felhasználású cementek fajtái)		Mennyiségek m/m%-ban ^{a)}										
			Főalkotórészek										Mellékalkotórészek
			Klin-ker	Gra-nulált kohó-salak	Szili-kapor	Puccolán		Pernye		Ége-tett pala	Mész-kő		
						termé-szetes P	kalci-nált Q	sava-nyú V	bázi-kus W		T	L	
CEM I	Portland-cement		95–100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
CEM II	Kohósalak-portlandce-ment	A-S	80–94	6–20	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		B-S	65–79	21–35	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
	Szilikapor-portlandce-ment	A-D	90–94	–	6–10	–	–	–	–	–	–	–	0–5
	Puccolán-portlandce-ment	A-P	80–94	–	–	6–20	–	–	–	–	–	–	0–5
		B-P	65–79	–	–	21–35	–	–	–	–	–	–	0–5
		A-Q	80–94	–	–	–	6–20	–	–	–	–	–	0–5
		B-Q	65–79	–	–	–	21–35	–	–	–	–	–	0–5
	CEM II	Pernye-portland-cement	A-V	80–94	–	–	–	–	6–20	–	–	–	–
B-V			65–79	–	–	–	–	21–35	–	–	–	–	0–5
A-W			80–94	–	–	–	–	–	6–20	–	–	–	0–5
B-W			65–79	–	–	–	–	–	21–35	–	–	–	0–5
Égetettpala-portlandce-ment		A-T	80–94	–	–	–	–	–	–	6–20	–	–	0–5
		B-T	65–79	–	–	–	–	–	–	21–35	–	–	0–5
Mész-kő-portlandcement		A-L	80–94	–	–	–	–	–	–	–	6–20	–	0–5
		B-L	65–79	–	–	–	–	–	–	–	21–35	–	0–5
		A-LL	80–94	–	–	–	–	–	–	–	–	6–20	0–5
		B-LL	65–79	–	–	–	–	–	–	–	–	21–35	0–5
CEM III		Kompozit-portlandce-ment ^{c)}	A-M	80–94	< -----6–20----- >								0–5
			B-M	65–79	< -----21–35----- >								0–5
	Kohósa-lak-cement	A	35–64	36–65	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		B	20–34	66–80	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		C	5–19	81–95	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
CEM IV	Puccoláncement ^{c)}	A	65–89	–	< -----11–35----- >					–	–	–	0–5
		B	45–64	–	< -----36–55----- >					–	–	–	0–5
CEM V	Kompozitce-ment ^{c)}	A	40–64	18–30	–	< -----18–30----- >			–	–	–	–	0–5
		B	20–38	31–49	–	< -----31–49----- >			–	–	–	–	0–5

a A táblázat értékei a fő- és mellékalkotórészek összegét tartalmazzák.

b A szilikapor aránya legfeljebb 10% legyen.

c A CEM II/A-M és a CEM II/B-M összetett portlandcementek, a CEM IV/A és CEM IV/B puccoláncementek, valamint a CEM V/A és CEM V/B kompozitcementek esetében meg kell adni a jelölésben a klinker mellett található főalkotórészeket.

A mellékalkotórészek speciálisan kiválogatott, szervesetlen és természetes, a portlandcementklinker gyártásából származó ásványi anyagok, de emellett lehetnek a már említett anyagok, amennyiben nem főalkotók. Sokféle tulajdonságúak lehetnek, inerte, gyengén vagy rejtetten hidraulikusak, esetleg puccolános tulajdonságúak, de mindenképp javítják a cement fizikai és mechanikai tulajdonságait, mint például a bedolgozhatóságot. Megemlíthető ilyen mellékalkotónak a gipszkő, félhidrát és anhidrit, amik mind CaSO_4 tartalmúak, és segítenek a cement kötésének szabályozásában. Az egyéb, gyártást és tulajdonságokat javító adalékok maximum 1 m/m%-ban lehetnek jelen a cementben.

A már tárgyalt összetételű cementeknek több követelménynek kell megfelelniük, melyeket a MSZ EN 197-1 szabvány taglal és a 2. táblázat mutat be. Az egyik legfontosabb a szabványos szilárdság, amit 28 nap elteltével ér el a cement. A cement kezdőszilárdsága a 2 vagy 7 napos nyomószilárdság, melynél három osztályt határoznak meg, N betűvel a normál, R betűvel a nagy kezdőszilárdságú és L betűvel a kis kezdőszilárdságú cementet tudjuk megkülönböztetni.

A szilárdságon kívül fontos paraméter a kötési idő, mivel elegendő idő kell a beton fel- és bedolgozásához. Ez nagyban függ a cement klinker tartalmától, összetételétől, az őrlés finomságától és a hőmérséklettől. A cement minél több klinkert, azon belül is alítot tartalmaz, annál gyorsabb lesz a kötés. Gyorsítható még a kötés lezajlása nagy őrlési finomsággal és a hőmérséklet növelésével. A klinkerégetés során visszamaradhat el nem reagált szabad mész, amely a túlégetés következtében csak később reagál, így késleltetett térfogat-növekedés fog lezajlani a szilárdulás során, ezt a térfogat-növekedést 10 mm-ig engedi a szabvány.

2. táblázat A mechanikai és fizikai követelmények előírt jellemző értékei [3, 5]

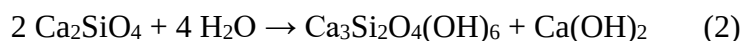
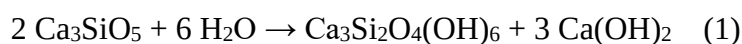
Szilárdsági osztály	Nyomószilárdság MPa			Kötési idő kezdete perc	Térfogat-állandóság (tágulás) mm	
	Kezdőszilárdság		Szabványos szilárdság			
	2 napos	7 napos				
32,5 L ^a	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 N	-	≥ 16,0				
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 L ^a	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 N	≥ 10,0	-				
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 L ^a	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 N	≥ 20,0	-				
52,5 R	≥ 30,0	-				

^a Ez a szilárdsági osztály csak a CEM III cementekre vonatkozóan előírás.

2.2 Cement hidratációja [4, 7]

A cement vízzel összekeverve kezdetben pépszerű és jól formázható, majd a klinkerásványok reakciója után megköt, végül kőszerűen megszilárdul (a szilárdulási folyamat évtizedeken át is tarthat).

Minden klinkerásvány reagál a vízzel, csak eltérő sebességben. A szilikátos klinkerásványok (alit, belit) gondoskodnak ténylegesen a szilárdságról, azonos módon is hidratálódnak, csak az alit gyorsabban. Az alit és belit hidratációjával (1, 2) közel amorf állapotú kalcium-szilikát-hidrát gél (CSH-gél) kapunk, melléktermékként pedig portlandit (Ca(OH)_2) alakul ki, ami nem vesz részt a szilárdság kialakításában.



Elsősorban a kalcium-szilikátok hidratációja okozza a cement hidraulikus megszilárdulását, de a szilárdulási folyamatban más vegyületek is részt vesznek, mint például az aluminátok. A keletkező kalcium-aluminát-hidrát termékek nem stabilak. A trikálcium-aluminát hidratációja a cementhez adagolt gipszkő mennyiségétől függ. Gipszkő nélkül a cement nagyon gyorsan megköt. Ha sok gipszkövet adagolunk, ettringitet ($6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), ha keveset monoszulfátot ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) kapunk. Szulfátos közegben a monoszulfát átalakulhat másodlagos ettringitté nagy térfogat-növekedés mellett, amit szulfátkorrózióknak hívnak.

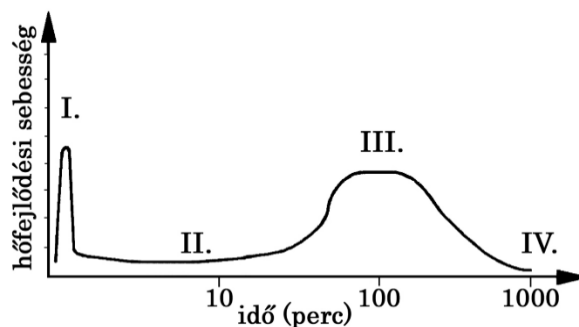
Az aluminátokhoz hasonlóan fontos a szulfátionok szerepe a ferrit fázis hidratációja során. A főtermék ez esetben is az ettringit és a monoszulfát, csak az alumínium egy részét vas helyettesíti, és melléktermékként alumínium-hidroxid (Al(OH)_3) is kialakul.

A cement szilárdulását eredményező hidratáció, hőfejlődéssel járó exoterm folyamat. A hőfejlődést (hidratációhőt) lényegesen befolyásolja a cement összetétele, az őrlés finomsága. Minél finomabbak az őrlött szemcsék, annál nagyobb a felület és annál intenzívebben fog lejátszódni a hidratáció.

A hőfejlődés időben nem egyenletes, négy nagyobb szakaszt tudunk kiemelni, ahogy az 1. ábra is mutatja. Az első szakasz rövid ideig tart (15 perc), de nagy, intenzív hőfejlődéssel jár együtt, ekkor keletkezik az elsődleges ettringit. A második lassú hőfejlődéssel járó szakasz

4-8 órán keresztül tart, amelynél a beton még bedolgozható. A harmadik periódus során megint intenzívebb a hőfejlődés, ekkor megindul a kalcium-szilikát-hidrátok és a portlandit, illetve folytatódik az ettringit képződése. Végül, az utolsó szakaszra a hidratáció sebessége jelentősen lecsökken, de nem szűnik meg, ugyanis ezt követi egy akár évtizedekig tartó utószilárdulási folyamat.

A hidratáció során zsugorodás léphet fel. Kémiai zsugorodás során, a hidratációnál kialakult cementkő kisebb térfogatú, mint a friss cementpép. A bekeveréshez használt víz egy része beépül a hidratfázisokba, másik része, pedig mint pórusvíz marad hátra, egy kis része pedig elpárolog. A kémiai zsugorodás egyik speciális esete az autogén zsugorodás, ami abban az esetben következik be, ha a cementhez adott keverővíz mennyisége kevés, ezért a belső pórusszerkezetből vonja el a vizet. A zsugorodást csökkenthetik a cementhez adott kiegészítőanyagok (pl. granulált kohósalak).



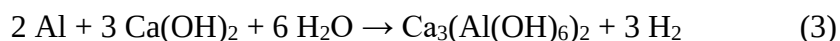
1. ábra A hidratációs hőfejlődés az eltelt idő függvényében [8]

2.3 Ytong pórusbeton [9-12]

Az 1900-as évek elején fejlesztések indultak, hogy a fa tulajdonságaival bíró (hőszigetelőképeség, megmunkálhatóság, nagy nyomószilárdság), ipari technológiával nagy volumenben is előállítható építőanyagot hozzanak létre. A kísérletek eredménye a pórusbeton. Az első sorozatgyártás 1929-ben kezdődött el Dr. Johan Axel Eriksson építész szabadalma alapján, ami mára már a világon 8 millió köbméter termelésre nőtte ki magát évente. A pórusbeton gyártásának növekedésével a keletkező hulladék mennyisége is növekszik. Hazánkban jelenleg Halmajugrán gyártanak pórusbetont.

A gyártási folyamat lassan száz éve nem változott, csak technológiai fejlődésen ment keresztül. A kvarchomokot a megfelelő szemcsefinomság elérése érdekében golyós hengermalomban őrölik, majd a többi alkotóval (égetett mészkővel, őrölt gipszkővel, cementtel) együtt a meghatározott arányban összekeverik. Ezt követően a pórusos vázszerkezet kialakításához alumíniumpasztát adagolnak a masszához. A formába öntést előérlelés követi, mely során 8-12 óra alatt elnyerik kezdeti szilárdságukat. A 60 °C-os hőalagútból kijövet áthelyezik őket a vágógépre. A vágás során keletkező hulladék Ytong port fogom kísérletem során használni. A méretre vágott tömbök ezután az autoklávokban nyomás alatti gőzérleléssel szilárdulnak meg, ennek a folyamatnak végén nyerik el végleges fizikai tulajdonságaikat. A késztermék pórusfalainak stabil kristályszerkezetét a kalcium-hidroszilikát adja. A késztermékben a természetben is megtalálható tobermorit kristályok ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is képződnek. A pórusbeton testsűrűsége 400-800 kg/m³, nyomószilárdsága 2,5-7,5 N/mm², hővezetési tényezője 0,092-0,134 W/m·K, hőtágulási együtthatója $8 \cdot 10^{-6}$ 1/K.

Az Ytong pórusbeton főbb az alapanyagai a kvarchomok, víz, mész, cement és egy pórusképző anyag. A pórusképző anyag a nem autoklávozott pórusbetonok esetében lehet természetes vagy szintetikus, ami vízzel elkeverve diszkrét buborékokat hoz létre, amik beépülnek a beton szerkezetébe és eredeti méretének akár 2-5-szörösére is duzzadhat. Az autoklávozással készült pórusbetonok esetében a pórusképző anyag jellemzően alumíniumpor, illetve -paszta, amit a száraz cement tömegéhez képest 0,2-0,5 m/m%-ban adagolnak a keverékhez. Az alumínium a víz és cement reakciójából keletkező kalcium-hidroxiddal reagál (3), így mikroszkopikus hidrogén buborékok alakulnak ki, amik kibuborékolnak és helyükbe a levegő kerül. A pórusok eloszlása így közel homogén és emellett nem tartalmaz durva, nagyobb szemcséjű aggregátumokat.

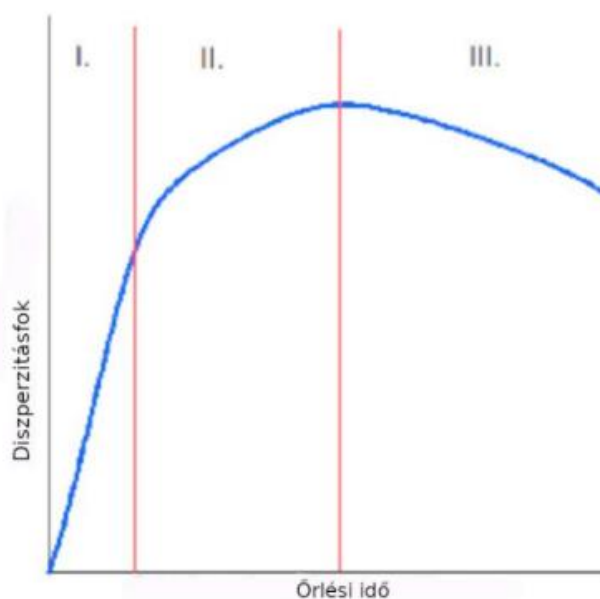


2.4 Mechanokémiai aktiválás [13-15]

A mechanokémiai reakciók között megkülönböztethetünk primer, illetve szekunder folyamatokat. A primer folyamatok szabadenergia növekedéssel, az őrlemény reaktivitásának növekedésével járnak, ezen folyamatok során olyan fizikai és kémiai átalakulásokról beszélhetünk, mint az őrlemény deformációja és törése, rácshibák keletkezése, polimorf

átalakulások, kémiai reakciók, stb. A szekunder folyamatok esetében pedig szabadenergia csökkenést és diszperz rendszer durvulást figyelhetünk meg, melyek létrejöhetnek a szemcsék közti kémiai reakcióból, az aggregációs és agglomerációs folyamatokból, a rácshibák számának csökkenéséből, stb. A mechanokémiai aktiválás esetében az a célunk, hogy az anyag aktivitását növeljük, ehhez a primer folyamatokat erősíteni és a szekunder folyamatokat visszaszorítani szeretnénk.

A diszperz rendszerek mechanokémiai aktiválásának legelterjedtebb módja az őrlés, amely során egy durvább szemcsemérettől eljutunk egy finomabbig. Az őrlés során három nagyobb szakaszt különböztetnek meg (2. ábra). Az első szakasz, ahogy a 2. ábra is mutatja, a Rittinger-szakasz, ahol egyenesen arányosan nő a diszperzitásfok az őrlés idejével, amit a fajlagos felület növekedése és a szemcseméret csökkenése jelez. A második, aggregációs szakasz során a szemcsék közt adhézió (fizikai kölcsönhatás) léphet fel, és már egyre kevésbé fog intenzíven növekedni a diszperzitásfok. Az utolsó, agglomerációs szakaszban a fajlagos felület elér egy maximum értéket és csökkenhet, kémiai kötések jönnek létre az aktivált őrlemény szemcséi között.



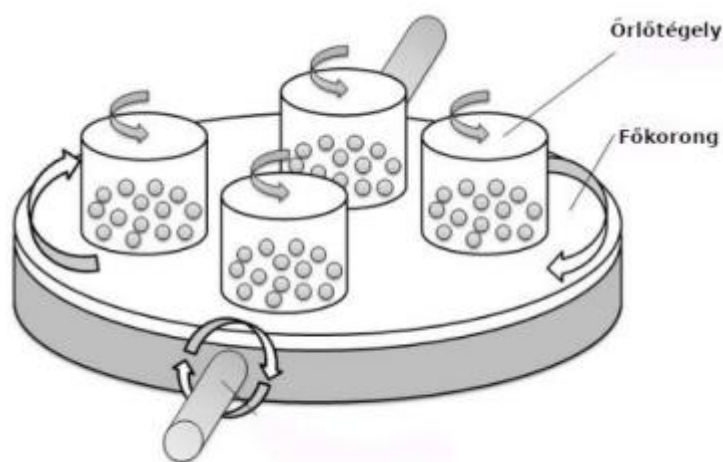
2. ábra Az őrlés szakaszai [10]

A mechanokémiai aktiválás hatására a kristályos anyagokban a szerkezetben felléphet egy jelentős belső átrendeződés is, amely előidézhethet egy amorf állapot kialakulását. A legnagyobb különbség a kristályos és az amorf fázis között, hogy az amorf fázis nem rendelkezik hosszú távú rendezettséggel és az építőelemek gyengébb kötéssel kapcsolódnak.

A mechanokémiai aktiválás után a különböző kristályos fázisok részlegesen vagy teljesen amorfizálódhatnak. Ezt jellemezhetjük az adott fázisra vonatkozó amorfizációs fokkal.

A mechanokémiai aktiváláshoz használt őrlőberendezések nagy és szupernagy finomságú szemcseméret-tartományban őrlnek. Erre többféle berendezés is alkalmazható, de ezek méretben, őrlési módban és a szükséges energia befektetés nagyságában, és annak közlésében eltérhetnek. Az energiát maga az őrlendő anyag mozgási energiája adja a röpítő és sugármalmoknál. A másik esetben őrlőtestekkel együtt őrlünk, ebben az esetben pl. az őrlőgolyók mozgási és súrlódási energiája végzi az aprítást, erre példa a rezgőmalom, vagy golyósmalom. A golyósmalmokat különösen a cementiparban használják. A forgódobban helyezkedik el az őrlendő anyag az őrlőtestekkel együtt, amit olyan fordulatszámon és addig forgatnak, amíg a megfelelő finomságú őrleményt el nem érik.

A bolygómalmokban az erőhatások számának növelésével javítják az őrlés hatékonyságát. A nagy energiájú és összetett centrifugális mozgás, dörzsölés és súrlódás eredménye egy nagy finomságú és hatékony aprítás. Az energiafelhasználás viszonylag nagy, mivel az energia jelentős része a golyók mozgására fordítódik és a már említett súrlódás következtében az energia hőenergiává is alakul, ami így a rendszer felmelegítését is eredményezi. Emellett az őrlésre szánt minta szemcsemérete nem lehet több 5-7 mm-nél, a bolygómalom mérete miatt.



3. ábra A bolygóműves golyósmalom sematikus működési elve [17]

A pórusbeton őrlésével és mechanokémiai aktiválásával kevés irodalom foglalkozott [2, 16]. Yang és társai [2] építési bontási hulladékból származó pórusbeton keverőmalmi nedves őrlését (mechanikai aktiválását) és cement kiegészítőanyagként történő alkalmazását

vizsgálták. Megállapították, hogy a pórusbeton hulladék alkalmas az ultrafinom nedves őrlésre és az őrlmények nagy reaktivitást mutatnak cement kiegészítőanyagként. Tanszékünkön, Nagy [16] különböző őrlési paraméterekkel bolygómalomban szárazon végezte a hulladék Ytong por mechanokémiai aktiválását. Először 200 min^{-1} fordulatszámon, majd 300 min^{-1} -en, végül ezek kombinációjával aktiválta a mintákat. A teljes őrlési idő minden esetben 180 perc volt. A kombinált őrléseknél az egyik esetben 200 min^{-1} -en majd 300 min^{-1} -en, míg a másik esetben 300 min^{-1} -en majd 200 min^{-1} -en 90-90 percet őrlött. Az aktivált hulladék pórusbeton porokat megfelelő kezelés után jól fel tudta használni alkáli aktivált cementek előállítására. A legnagyobb szilárdságot a kombinált 300 majd 200 min^{-1} -en őrlött a mintával érte el.

3. Kísérleti rész

A kutatásom során hulladék Ytong por mechanokémiai aktiválást végzem el különböző őrlési paraméterek mellett és megvizsgálom az alkalmazhatóságát cement kiegészítőanyagként. Az Ytong port száraz illetve nedves őrléssel, többféle Ytong por:víz arányban aktiválom a tobermorit fázis részleges és teljes amorfizációjáig. A kezeletlen és aktivált mintákat röntgendiffrakciós, termoanalitikai vizsgálatoknak vetem alá, meghatározom a minták fajlagos felületét, illetve a morfológiai változásokat pásztázó elektronmikroszkóppal követem nyomon. A puccolános reaktivitás jellemzéséhez a mintákat cement kiegészítőanyagként alkalmazom habarcs próbatestek készítésénél, illetve meghatározom a mészmegkötő képességüket. A szabványos cementhabarcs próbatesteket 90 m/m% cementet és 10 m/m% kezeletlen, vagy mechanokémiailag aktivált Ytong port tartalmazó kötőanyaggal készítem, majd 7 és 28 napos korban meghatározom a hajlító- és nyomószilárdságukat.

3.1 Kísérlethez használt anyagok

3.1.1 Kísérlethez használt Ytong por

Az Ytong por a tégl méretre vágása és csiszolása során keletkező hulladék, amit a Xella Magyarország Kft. biztosított.

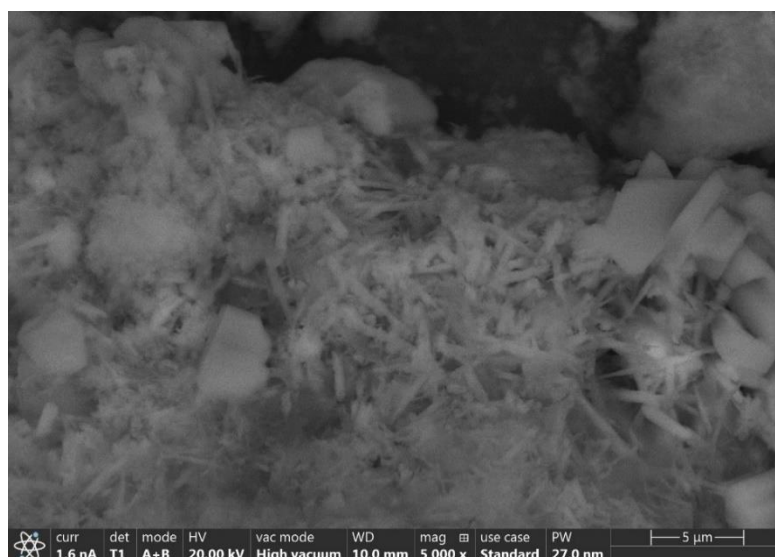
3. táblázat Az Ytong por fázisösszetétele

Fázis	Mennyiség [m/m%]
Kvarc	19,3
Kalcit	6,7
Tobermorit	9,7
Anhidrit	3,8
Muszkovit	0,4
Gipsz	0,1
Amorf	60,0

4. táblázat Az Ytong por oxidos összetétele

Komponens	Mennyiség [m/m%]
Na ₂ O	1,24
MgO	2,11
Al ₂ O ₃	3,58
SiO ₂	15,54
SO ₃	7,96
CaO	27,75
Fe ₂ O ₃	0,97
Izzítási veszteség	40,83

Az Ytong por fázisösszetételét (3. táblázat) röntgendiffrakcióval, Rietveld-féle teljes profil-illesztéssel határoztam meg. A minta javarészt (60 m/m%) amorf fázisból állt. Az oxidos összetételét az 4. táblázatban közlöm. A kezeletlen Ytong-por SEM felvételén (4. ábra) a szálaskristályos tobermorit kristályok láthatók.



4. ábra Az aktiválatlan Ytong por SEM felvétele

3.1.2 Cement és homok

A próbatestek elkészítéséhez az MSZ EN 197-1 szabványnak [5] megfelelő CEM I. 42,5 N portlandcementet használtam. A cementet a Duna-Dráva Kft. beremendi gyára szolgáltatta. A habarcs előállításához használt kavicsos homokot (aggregátumot) az LB-Knauf Kft. biztosította. A homok szemcseméret-eloszlását az 5. táblázat foglalja össze. A 6. táblázat mutatja be a cement oxidos összetételét, a 7. táblázat pedig a mechanikai tulajdonságait.

5. táblázat Az MSZ EN 196-1 szabvány előírása a homok szemcseméret-eloszlására

Négyzetes lyukméret (mm)	Halmazott szitamaradék (m/m%)
2,00	0
1,60	7±5
1,00	33±5
0,50	67±5
0,16	87±5
0,08	99±1

6. táblázat A cement kémiai összetétele

Komponensek	Mennyiség (m/m%)
Izzítási veszteség	2,27
SiO ₂	20,54
Al ₂ O ₃	5,4
Fe ₂ O ₃	3,26
TiO ₂	0,27
CaO	61,97
MgO	1,61
K ₂ O	0,52
Na ₂ O	0,11
SO ₃	3,16
Oldhatatlan maradék	0,1
Cl ⁻	0,012
Szabad CaO	0,88

7. táblázat *A cement mechanikai jellemzői*

Jellemző	Vizsgálati eredmény
Hajlítószilárdság (MPa)	8,7
Nyomószilárdság (MPa)	54,2
Sűrűség (g/cm ³)	3,18
Fajlagos felület (cm ² /g)	3720

3.2 Az Ytong por mechanokémiai aktiválása és annak vizsgálata

A mechanokémiai aktiváláshoz Fritsch Pulverisette 5/4 típusú bolygómalmot használtam.

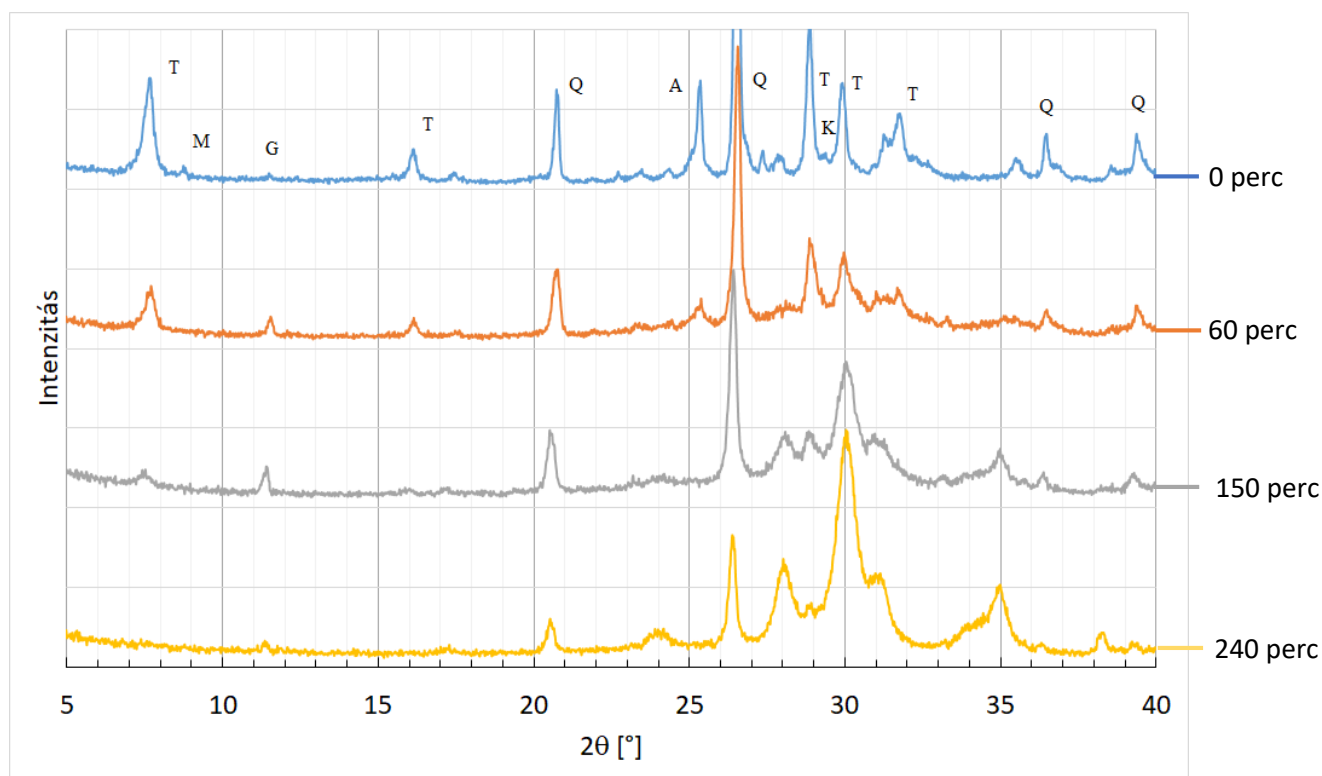
Yang és társai [2] az aggregáció elkerülésének érdekében nedves (vizes) közegű őrléssel állítottak elő pórusbeton hulladékból cement kiegészítőanyagot, míg Nagy [16] száraz őrléssel aktiválta az Ytong port. Ezért dolgozatomban összehasonlítom a nedves és száraz őrlés hatékonyságát különböző őrlési paraméterek alkalmazásával.

A nedves őrlésnél használt minta:víz tömegarány 1:1; 1:1,5 és 1:2 volt. Minden minta mechanokémiai aktiválása 500 cm³-es ZrO₂ tégelyben történt, 121 db 10 mm átmérőjű golyó alkalmazásával (1:11 minta:örlőtest tömegaránnal), 330 min⁻¹ fordulatszámon. A megfelelő őrlési paraméterek kiválasztásához adott időközönként a tobermorit fázis amorfizációs fokát XRD-vel ellenőriztem. A nedves őrlés során keletkező aktivált iszapot 105 °C-on szárítottam, majd Fritsch Pulverisette 13 típusú tárcsásmalommal ~100 µm tárcsa távolság beállításával őrlöttem. A nedves őrlés során az örlőtestek nagymértékben koptak.

A száraz őrlést a nedves őrléshez hasonló őrlési paraméterekkel 500 cm³-es ZrO₂ és acél tégelyben végeztem el 121 darab 10 mm átmérőjű örlőtesttel (1:11 minta:örlőtest tömegaránnal). A száraz őrlésnél az Ytong por már rövid őrlésnél erőteljesen betapadt a tégelybe. A termoanalitikai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a használt Ytong por nagy gyengén kötött víztartalommal (pl. gélvíz, adszorpciós víz) rendelkezik. Így a betapadás elkerüléséhez, a száraz őrlést megelőzően tömegállandóságig, ~5 órán keresztül 105 °C-on szárítottam az Ytong port. A szárított Ytong port betapadás nélkül tudtam aktiválni.

3.2.1 Röntgendiffrakciós vizsgálat

A diffraktogrammok Cu-K α sugárzással, 50 kV feszültséggel és 40 mA áramerősséggel, egy Philips PW3710 típusú diffraktométerrel, 4-70° 2 θ szögtartományban, 0,02°/s sebességgel készültek. A mérési adatok gyűjtését az X'Pert Data Collector, a felvételek értékelését az HighScore Plus programmal végeztem.



5. ábra Különböző ideig, 1:1 minta:víz arányú nedves őrléssel őrlött Ytong por XRD felvételei (T – tobermorit PDF019-1364; Q – kvarc PDF033-1161; A – anhidrit PDF072-0503; K – kalcit PDF005-0586; G – gipsz PDF033-0311; M – muszkovit PDF07-0042)

Az 5. ábrán az 1:1 minta:víz tömegarányú nedvesen aktivált Ytong por (60 perc, 150 perc, 240 perc) röntgendiffrakciós felvételei láthatóak különböző őrlési időknél, összehasonlítva a kezeletlen Ytong porral (0 perc). A kiindulási minta (0 perc) amorf CSH-gél fázist, tobermoritot (T), kvarcot (Q) anhidritet (A), gipszet (G), kalcitot (K) és muszkovitot (M) tartalmazott. A szakirodalomnak [2] megfelelően, a tobermorit, anhidrit és muszkovit

fázishoz tartozó csúcsok az őrlési idő növekedésével gyengültek, majd teljesen eltűntek. Eközben, az amorf fázisra jellemző széles reflexió $30^\circ 2\theta$ körül erősödött. A 240 perces őrlést követően már csak a kvarc és kalcit reflexiói vannak jelen, a kiindulási mintához képest csökkent a kvarc reflexiók intenzitása.

Az 5. ábrán látható, a tobermorit (T) $7,5^\circ 2\theta$ körüli csúcsa. Ezen csúcs területét minden minta esetén a különböző őrlési időknél a HighScore Plus programmal profil-illesztéssel határoztam meg. Ezt követően, ezen reflexió százalékos területcsökkenéséből számítottam ki az amorfizációs fokot a (4) egyenlet szerint. Minden egyes meghatározásnál az aktivált minták tobermorit reflexiójának területét (A_i) viszonyítottam, az aktiválatlan Ytong por tobermorit csúcsának területéhez (A_0).

$$\alpha = \left(1 - \frac{A_i}{A_0}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

ahol:

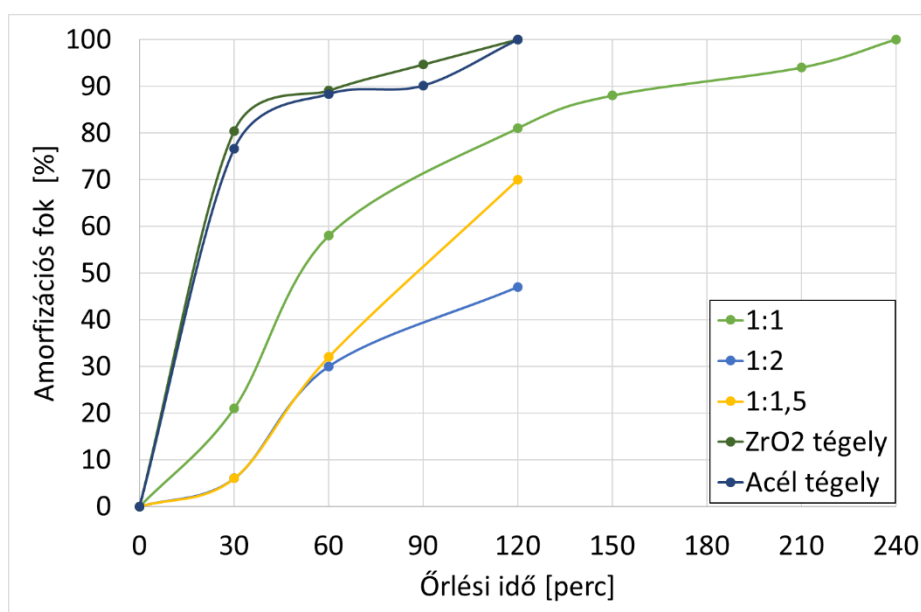
A_0 : az őrletlen tobermorit reflexiójának területe;

A_i : az őrlt tobermorit reflexiójának területe.

A különböző ideig nedvesen és szárazon őrlt minták amorfizációs fokát a 8. táblázat foglalja magában, ábrázolva pedig a 6. ábrán látható. Az ábrán nedves őrlés esetében a minta:víz arányt, száraz őrlésnél a tégely anyagát tüntettem fel. A 8. táblázat és a 6. ábra alapján a tobermorit amorfizációja az őrlés kezdetén meredeken nő, majd az őrlés előre haladtával egyre lassul. A 8. táblázat adatai alapján a nedves őrlés esetén adott őrlési időknél az 1:1 minta:víz aránynál tapasztalható a legnagyobb amorfizációs fok. A száraz őrlésnél a tobermorit amorfizációja kétszer gyorsabban bekövetkezett, ami jelentős energiamegtakarítást jelent. A ZrO_2 és acél tégelyben száraz őrlésnél azonos minta:őrlőtest tömegarány és fordulatszám mellett közel megegyező az amorfizáció mértéke az XRD mérés hibájának figyelembevételével ($\pm 2\%$). Ennélfogva az Ytong por mechanokémiai aktiválását célszerűbb acél tégelyben végezni, mivel az acél golyók nagyobb sűrűségűek a ZrO_2 -nál, ami miatt azonos minta:őrlőtest tömegarány mellett nagyobb mennyiségű minta aktiválása végezhető el.

8. táblázat A tobermorit amorfizációs foka a mechanokémiaailag aktivált mintákban nedves, illetve száraz őrlések esetén

Őrlési idő [perc]	Amorfizációs fok [%]				
	Nedves őrlés minta:víz arány			Száraz őrlés	
	1:1	1:1,5	1:2	Acél tégely	ZrO ₂ tégely
0	0	0	0	0	0
30	21	6	6	77	80
60	58	32	30	88	89
90	-	-	-	90	95
120	81	70	47	100	100
150	88	-	-	-	-
210	94	-	-	-	-
240	100	-	-	-	-

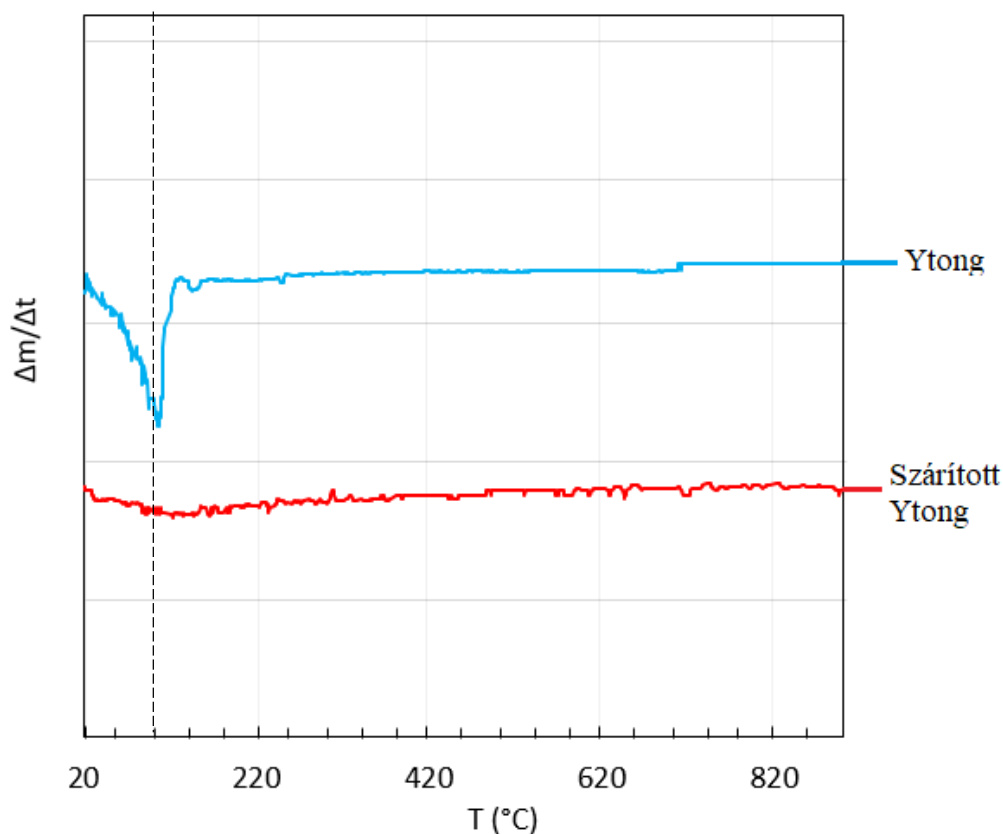


6. ábra A mintákban a tobermorit amorfizációs fokának változása az őrlési idővel

3.2.2 Termoanalitikai vizsgálat

A minták termikus analíziséhez MOM Derivatograph Q 1500D típusú készüléket használtunk. Minden mérésnél a mintákból 100 mg-ot korund téglében, statikus levegő atmoszférában, korund inert anyaggal és 10°C/perc fűtési sebességgel mértünk.

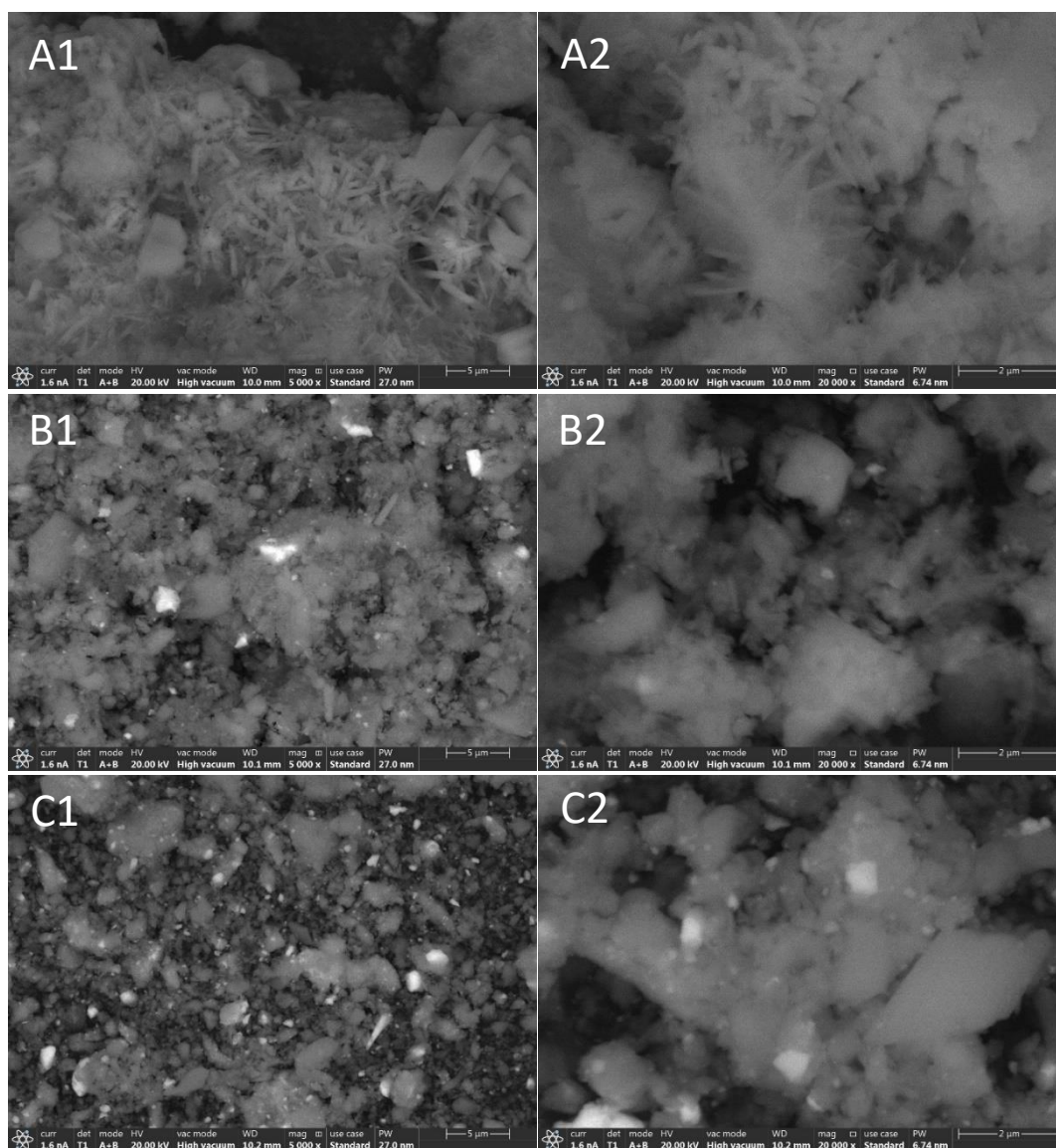
A kiindulási Ytong por DTG görbéjén (7. ábra) két tömegvesztési részfolyamatot határoztam meg. Az első lépésben a 30-200°C tartományban 29,41 m/m% tömegvesztéssel a gyengén kötött gélvíz, kristályvíz és adszorpciós víz távozik, amit egy éles DTG csúcs jelez 104°C-nál. Ezt követően, 200 és 990°C között 11,41 m/m% tömegvesztés van, amit a karbonátok bomlása és a dehidroxiláció okoz. A szárított Ytong por esetében 30-550°C tartományban figyelhető meg egy széles DTG csúcs 8,11 m/m% tömegvesztéssel, majd 550 és 990°C között még 1,66 m/m% tömegvesztés jelentkezik. A szárításnak köszönhetően, ennek a mintának jelentősen csökken a tömegvesztése.



7. ábra A kiindulási és a szárított Ytong por minták DTG görbéi

3.2.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

Az aktivált Ytong por morfológiájának vizsgálatát egy Thermo Fisher Apreo S típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztük. A különböző nagyításban készült felvételekhez szekunder elektron (SE) detektort, 20 kV gyorsítófeszültséget alkalmaztunk.

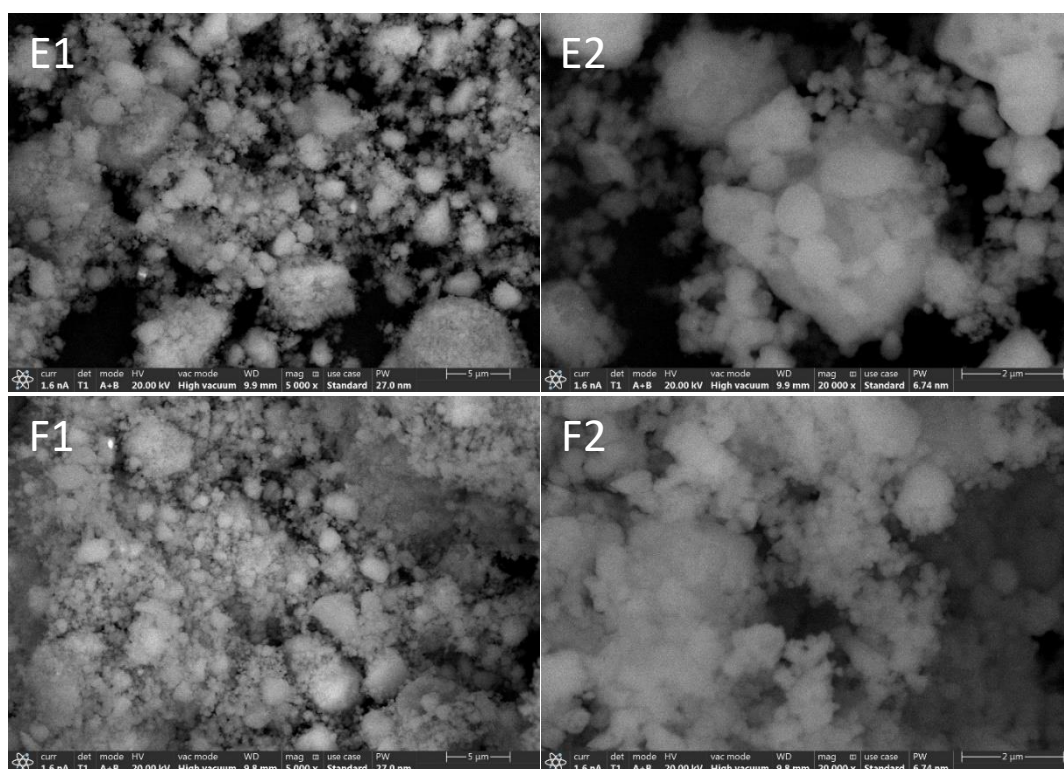


8. ábra A kiindulási Ytong por (A) és 1:1 arányú nedves őrléssel aktivált mintáinak SEM felvételei különböző őrlési idők esetén (B – 60 perc, C – 150 perc) kisebb (1) illetve nagyobb (2) nagyításban

A 8. ábrán a kísérletekhez használt kezeletlen Ytong por és nedves őrléssel aktivált mintáinak SEM felvételei kerülnek bemutatásra. A referencia Ytong por (A) SEM felvételén látszanak a még nem amorfizálódott szálak tobermorit és anhidrit kristályok. A már őrölt

minták felvételein (B, C, D) jól láthatóan az őrlés hatására megszűntek a szálas jellegzetes szerkezetek, es helyette kerekesebb, egységesebb szemcsék alakultak ki, kisebb lett a primer szemcsék mérete. A felvételeken már nem különíthetők el a különböző fázisok morfológiailag. Ahogy haladtunk előre az őrléssel, a SEM felvételeken is megjelentek egyre nagyobb mennyiségben a ZrO_2 őrlőtestekről származó szemcsék, melyeket a felvételeken világosabb színben láthatunk.

A 9. ábrán a száraz őrléssel aktivált minták SEM felvételei láthatók. A mechanokémiai aktiválással itt is apró gömbölyded primer szemcsék képződnek, melyek nagyobb szekunder szemcséket alkotnak.



9. ábra Acél őrlőtégelyben, száraz őrléssel aktivált minták SEM felvételei különböző őrlési idők esetén (E – 60 perc, F– 120 perc) kisebb (1) illetve nagyobb (2) nagyításban

A mechanokémiai aktiválás során és hatására lejátszódó elsődleges és másodlagos folyamatok vizsgálatára készültek a mintákról kisebb, valamint nagyobb nagyításban felvételek. Ezeken a felvételeken lemértem a primer és szekunder szemcsék nagyságát, melyet a 9. táblázat tartalmaz. Az tapasztalható, hogy az őrlés során a primer szemcsék nagyobb aggregátumokká és agglomerátumokká tapadtak össze. Minél nagyobb ez az aggregálódás, annál kevésbé lesz reaktív az adott minta. Ha csökken a szemcseméret és nő

a fajlagos felület, akkor várhatóan a minta több vizet tud megkötni, és rosszabb lesz a bedolgozhatóság.

9. táblázat A kiindulási és az aktivált minták primer és szekunder szemcsemérete

Minta			Primer szemcseméret [nm]	Szekunder szemcseméret [μm]
Ytong por			260-5835	4-222,3
Nedves őrlés (1:1)	60 perc		615-2435	5-24,5
	150 perc		860-4480	4-11
	240 perc		845-3340	2,5-11,5
Száras őrlés	Acél őrlőtégely	60 perc	325-970	5,9-50,9
		120 perc	325-2265	6,6-55

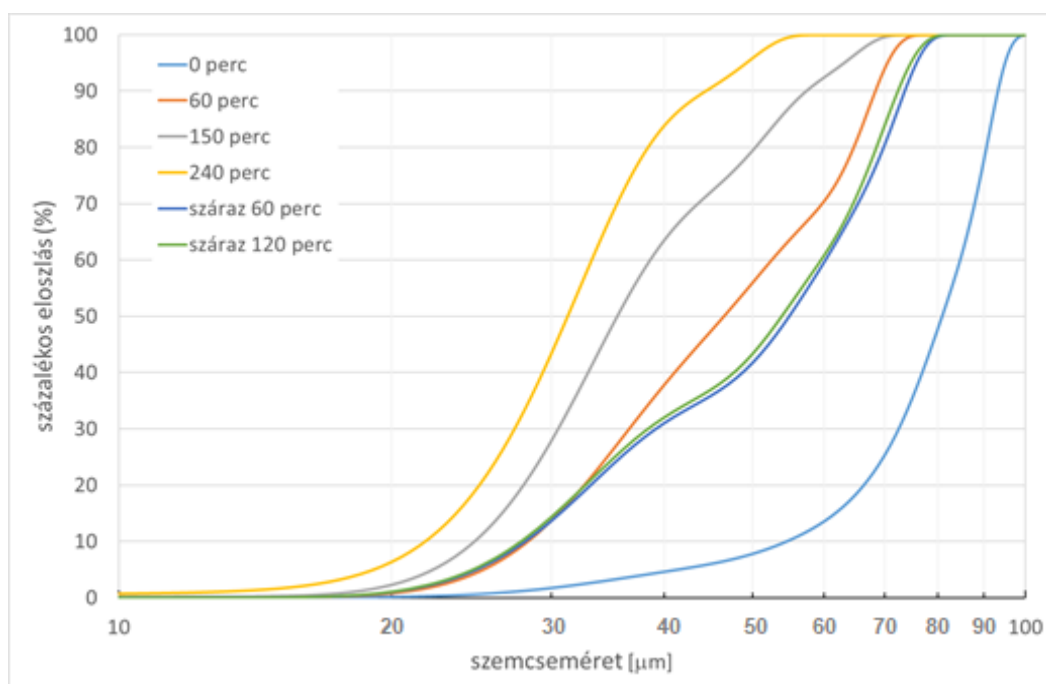
3.2.4 Fajlagos felület vizsgálata

A minták fajlagos felületét nitrogén gáz adszorpcióval -196°C-on, ASAP 2000 Micromeritics készülékkel határoztuk meg. A minták (~1.0000 g) előkészítéséhez 30 °C-ot és vákuumot alkalmaztunk. A minták fajlagos felületét a Brunauer, Emmett és Teller (BET) [18] módszere alapján határoztuk meg. A mért eredményeket a 10. táblázat tartalmazza.

A 10. táblázatban látható, hogy a kiindulási Ytong porhoz képest nedves őrlés következtében a fajlagos felület nem változott meg számottevően, ennek oka az, hogy a szárítást követően a különböző ideig őrlött mintákat azonos tárcsa távolság beállításával őrltem. A száraz őrlésnél az azonos ideig őrlött minták esetében jelentős mértékben csökkent a fajlagos felület az aggregáció és agglomeráció miatt [12, 13], az őrlőtégely és -test anyagától függetlenül.

10. táblázat A minták fajlagos felülete

Minta			BET fajlagos felület [m ² /g]
Ytong por			19
Szárított Ytong por			16
Nedves őrlés (1:1)	60 perc		21
	240 perc		21
Száras őrlés	Acél őrlőtégely	60 perc	10
		120 perc	7
	ZrO ₂ őrlőtégely	60 perc	10

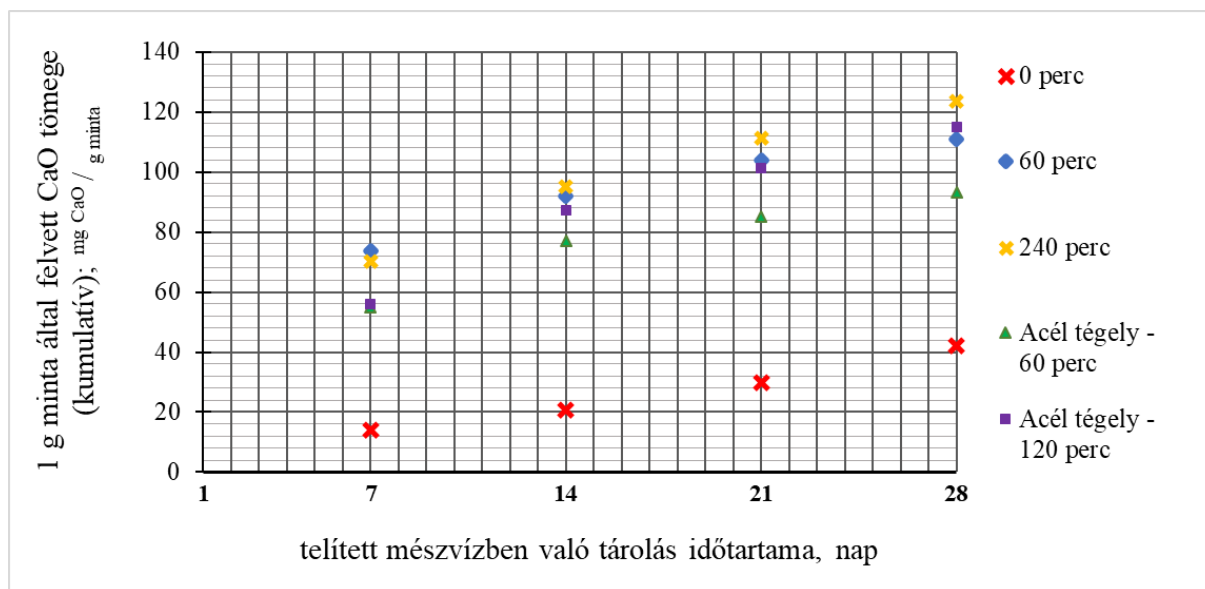


10. ábra A kiindulási és nedvesen és szárazon (acél tégelyben) őrlött minták szemcseméret-eloszlása

A szemcseméret-eloszlást Fritsch Analysette 22 NeXT típusú lézeres szemcseméret analízátorral mértem. Ahogy a 10. ábra is mutatja, a nedves őrlés előrehaladtával a

szemcseméret-eloszlás kisebb szemcseméretek felé tolódik, ami azt jelzi, hogy a mintában levő szekunder szemcsék aggregátumok, melyeket az ultrahangos diszpergálás könnyebben szét tud választani. Ehhez viszonyítva, a száraz őrlésnél kapott görbék nagyobb szemcseméret-tartományban vannak, ami a primer szemcsék közötti erősebb kötéseket jelzi.

3.2.5 Mészmegkötés vizsgálat



11. ábra 1 g minta által felvett CaO tömege (mg) kumulálva, a titrálások számának függvényében

A mészmegkötés vizsgálatot a MSZ 4706-2:1998 [19] szabványnak megfelelően végeztem. A mintákat 0,1 M sósav oldattal, metilnarancs indikátorral titráltam hét naponta 28 napon keresztül. A 11. ábrán látható, hogy az örletlen (0 perc) mintához képest több mint háromszorosára nőtt az aktivált minták hidraulikus aktivitása, de köztük jelentős különbség nem tapasztalható.

3.3 Aktivált minták alkalmazása cement kiegészítőanyagként

A szabványnak megfelelő cementhabarcs próbatesteket készítettem, ahol 10 m/m%-ban helyettesítettem az egyes aktivált mintákkal a cementet, ezután ezeken 7 és 28 napos korokban hajlító- és nyomószilárdság méréseket végeztem. Referenciaként vizsgáltam a kiegészítőanyagot nem tartalmazó cementet is.

3.3.1 Próbatetek készítése

A próbateteket az MSZ EN 196-1 szabvány [5] szerint készítettem el. A próbatetekben a CEM I. 42,5 N típusú cementet 10 m/m%-ban helyettesítettem a kiindulási és az aktivált Ytong por mintákkal. A cementhabarcs így 450 g kötőanyaggal (melyből 45 g a cement kiegészítőanyag), 1350 g homokkal aggregátumként és 225 ml vízzel készült, amit Controls AUTOMIX típusú elektromos, programozható bolygólapátos keverőgéppel kevertem. A keverés után a habarcs bedolgozhatóságát ejtőasztalon vizsgáltam. Majd egy kiolajozott acél sablonba öntöttem két részletben, amiben 3 darab 40 mm x 40 mm x 160 mm szabványos próbatetet készítettem. A sablont egy automata ejtőasztalhoz rögzítettem, majd 60-60 ejtést követően egy üveglappal lefedve egy 90%-os relatív páratartalmú térben tároltam. 24 óra letelte után kizsaluztam a próbateteket és a 7, illetve 28 napos szilárdságvizsgálatig vízzel telt medencében tároltam.

3.3.2 Bedolgozhatóság vizsgálata

12. táblázat A minták területi értékei és eltérése a referenciától

Minta		Terület [mm]	Eltérés a referenciától [mm]
Cement		156	0
Ytong 0 perc		106	-50
Nedves őrlés (1:1)	60 perc	112	-44
	240 perc	114	-42
Száras őrlés (acél tégely)	60 perc	125	-31
	120 perc	158	+2

A készített habarcs bedolgozhatóságát az összetétele határozza meg, vagyis a víz-cement arány, a komponensek anyagi minősége és mennyisége, mennyi kiegészítőanyagot tartalmaz. Ennek a tulajdonságnak a mérésére a habarcs területét vizsgáltam az MSZ EN 1015-3 szabvány [20] alapján manuális ejtőasztallal. Az összekevert habarcsot egy csonka kúp alakú

formába tömörítettem, majd a formát levéve 15 ejtést végeztem, ezt követően pedig lemértem a szétterült habarcs egymásra merőleges átmérőit. Az átmérőket átlagolva a 12. táblázatban közlöm.

A 12. táblázatban látható, hogy a referencia cement területéhez képest az aktivált minták többsége csökkentette a területet. Ez azt jelenti, hogy rontották a bedolgozhatóságot. A száraz őrléssel aktivált minták kevésbé csökkentették a területet, mint a nedvesen őrltek.

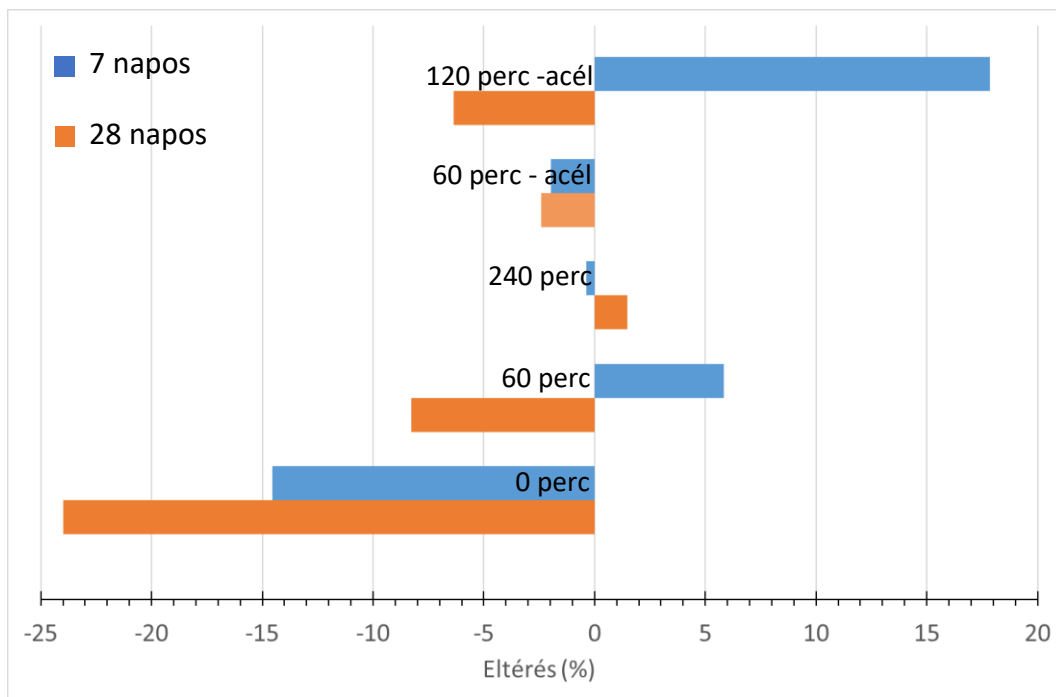
3.3.3 Szilárdság vizsgálata

A készített próbatestek szilárdságát Controls AUTOMAX típusú többfunkciós készülékkel mértem a szabványnak [5] megfelelően.

A 13. táblázat tartalmazza az aktiválatlan és aktivált mintákkal készült próbatestek hajlítószilárdságát. A szabvány az egyes próbatestek hajlítószilárdságának átlagtól való eltérését 10%-ban maximalizálja. A referenciához képest az örletlen Ytong port tartalmazó próbatest 7 napos és 28 napos hajlítószilárdsága csökkent a legnagyobb mértékben (több mint 10%-kal). Az aktivált mintákkal készült habarcs hajlítószilárdsága megközelítette és helyenként meghaladta a referencia habarcsét. A 12. ábrán a referencia habarcs hajlítószilárdságához viszonyított százalékos eltérések láthatók. Az aktivált mintákkal készült habarcsok hajlítószilárdsága (egy kivétellel) 10%-nál kisebb mértékben tér el a referenciájától.

13. táblázat Az aktiválatlan és aktivált mintákkal készült habarcsok hajlítószilárdsága

Minta		7 napos [MPa]	Szórás [MPa]	28 napos [MPa]	Szórás [MPa]
Referencia		5,08	0,20	6,77	0,21
Örletlen Ytong		4,34	0,21	5,15	0,23
Nedves őrlés (1:1)	60 perc	5,38	0,37	6,21	0,43
	240 perc	5,07	0,50	6,87	0,33
Száraz őrlés (acél tégely)	60 perc	4,98	0,14	6,61	0,07
	120 perc	5,99	0,33	6,34	0,27



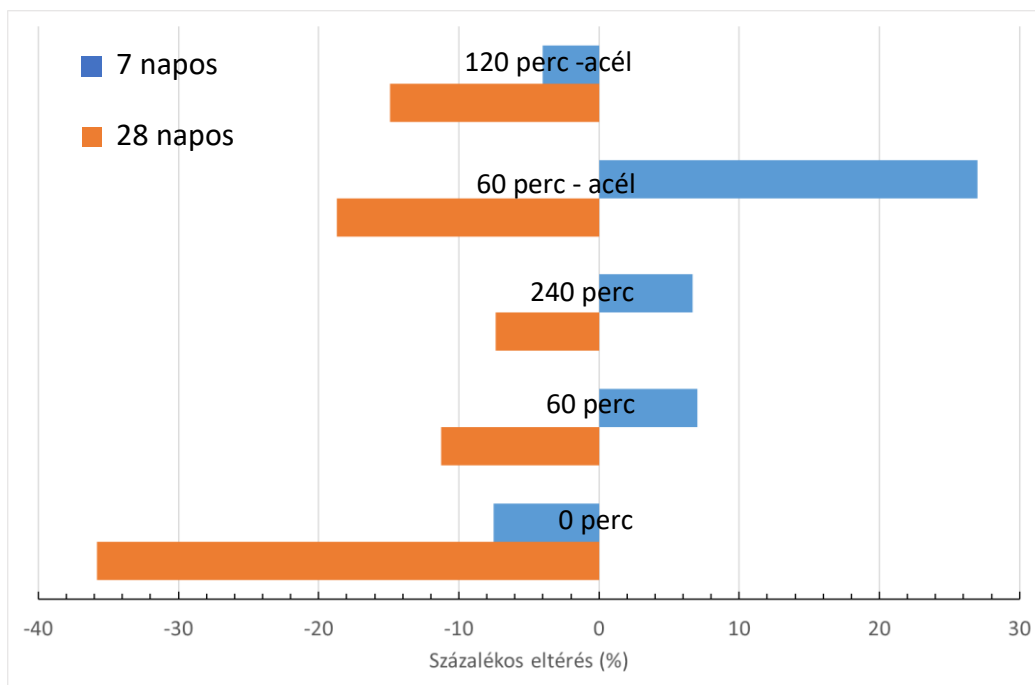
12. ábra A habarcsok hajlítószilárdságának százalékos eltérése a referenciától 7 és 28 napos korban

14. táblázat Az aktiválatlan és aktivált mintákkal készült habarcsok nyomószilárdsága

Minta		7 napos [MPa]	Szórás [MPa]	28 napos [MPa]	Szórás [MPa]
Referencia		29,51	1,46	51,38	2,44
Ytong 0p		27,29	1,05	32,98	0,92
Nedves őrlés (1:1)	60 perc	31,52	3,42	45,60	2,68
	240 perc	31,49	0,60	47,58	1,55
Száras őrlés (acél tégely)	60 perc	37,75	0,86	41,77	2,13
	120 perc	28,42	1,16	43,71	1,84

A habarcsok mért nyomószilárdságát a 14. táblázat foglalja magába. Általánosan elmondható, hogy 7 napos korban az aktivált kiegészítőanyagot tartalmazó próbatestek

nyomószilárdsága nagyobb, mint a referenciáé, viszont 28 napos korra nem érik el. A 13. ábrán a referencia habarcs nyomószilárdságához viszonyított százalékos eltérések láthatók. Az aktivált mintákkal készült habarcsok közül csak a 240 percesé közelíti meg 10%-on belül referencia habarcs nyomószilárdságát.



13. ábra A habarcsok nyomószilárdságának százalékos eltérése a referenciától 7 és 28 napos korban

4. Összefoglaló

Dolgozatomban a hulladék Ytong por mechanokémiai aktiválását és cement kiegészítőanyagként való alkalmazását vizsgáltam. Kiegészítőanyag előállításához az Ytong port a tobermorit részleges, illetve teljes amorfizációjáig nedvesen és szárazon őrltem.

A kísérletekben többféle (1:1; 1:1,5 és 1:2) minta:víz arányt vizsgálva kimutattam, hogy a legnagyobb hatékonyság az 1:1 arányt alkalmazva érhető el. Emellett a száraz és nedves őrlést összehasonlítva azt találtam, hogy a száraz őrléssel csökkenthető az őrlési idő és több minta őrlhető, valamint víz és a víztelenítés megspórolható. A különböző őrlőtégelyeket vizsgálva megállapítható, hogy a tégely anyagától független az őrlés határfoka és az őrlemény tulajdonságai. A mechanokémiai aktiválás során a szálas tobermorit szemcsék eltűntek, és az őrlés előrehaladtával egyre finomabb primer szemcséket kaptam, melyek a másodlagos mechanokémiai folyamatok hatására szekunder szemcsékké aggregálódtak és agglomerálódtak.

Cement kiegészítőanyagként 10 m/m%-ban helyettesítettem a cementet a kiindulási és az aktivált mintákkal. Mind a nedves, mind a száraz aktiválás javította az Ytong porral készült habarcs nyomó- és hajlítószilárdságát a puccolános aktivitásnak köszönhetően.

Összeségében kijelenthető, hogy a hulladék Ytong por adagolása, bár nem javította a referencia cement mechanikai tulajdonságait, de kisebb nyomószilárdságú cementosztályba tartozó cement előállítható alkalmazásával miközben csökkentjük a felhasznált cement mennyiségét. Természetesen a hulladék Ytong por cement kiegészítőanyagként való alkalmazásához további szabványos vizsgálatok szükségesek.

Továbbiakban tervezem más építési hulladék mechanokémiai aktiválásával cement kiegészítőanyag kutatását.

Irodalomjegyzék

- [1] Monteiro, P., Miller, S., Horvath, A.: Towards sustainable concrete. *Nature Mater.* 16, 698–699, 2017.
- [2] Yang, J., Zeng, L., Su, Z., He, X., Su, Y., Zhao, R., Gan, X.: Wet-milling disposal of autoclaved aerated concrete demolition waste – A comparison with classical supplementary cementitious materials. *Advanced Powder Technology*, 31, 3736-3746, 2020.
- [3] Pluzsik, T., Szegőné, K.É., Urbán, F., Zadravecz, Zs.: *Cembeton útmutató*. Magyar Cement-, Beton- és Mészipari Szövetség, 2017.
- [4] Aïtcin, P.C., Flatt, R.J.: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Woodhead Publishing, 2016.
- [5] MSZ EN 197-1: 2011 1. rész: Az általános felhasználású cementek összetétele, követelményei és megfelelőségi feltételei.
- [6] Kausay, T.: *Kötőanyagok IV. Hidraulikus kötőanyagok: Cement 2*. Beton, 1, 16-18, 2008.
- [7] Tamás, F.: *Szilikátipari kézikönyv*. Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [8] Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, A.N., Scherer, G.W., Schweitzer, J., Scrivener, K.L., Thomas, J.J.: Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41, 12, 1208-1223, 2011.
- [9] van Boggelen, W.: History of Autoclaved Aerated Concrete. *AAC Worldwide*, 8-13, 2018.
- [10] Mucsi, G.: Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review. *Építőanyag*, 68, 56-61, 2016.
- [11] Kausay, T.: Gázbeton, pórusbeton. *Beton*, 7-8, 25, 2002.
- [12] Hamad, A.J.: Materials, Production, Properties and Application of Aerated Lightweight Concrete: Review. *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2014.

- [13] Juhász, A. Z., Opoczky, L.: Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel. Akadémia Kiadó, Budapest, 1982.
- [14] Juhász, A. Z., Opoczky, L.: Mechanokémia és agglomeráció. Építőanyag, 55, 86-90, 2003.
- [15] Richardson, J.F., Harker, J.R. Backhurst: In Chemical Engineering Series, Chemical Engineering (Fifth Edition), Butterworth-Heinemann, 2002.
- [16] Nagy, G.: Alkáli aktivált cementek előállításai lehetőségeinek vizsgálata építési hulladékanyag felhasználásával. Diplomadolgozat, Pannon Egyetem, 2018.
- [17] Lu, S., Chen, Z., Buekens, A., Yan, J.: Mechanochemical treatment of hexachlorobenzene: effect of additives. International Journal of Environment and Pollution, 61, 293-313, 2017.
- [18] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309–319, 1938.
- [19] MSZ 4706-2:1998: Cementkiegészítő anyagok. Természetes puccolános anyagok (trasszok).
- [20] MSZ EN 1015-3:1999/A2:2007: Falszerkezeti habarcsok vizsgálati módszerei. 3.rész: A friss habarcs konzisztenciájának meghatározása (ejtőasztallal).