

MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR

**HULLADÉK ALAPÚ SZÁLERŐSÍTETT GEOPOLIMER
KOMPOZITOK ELJÁRÁSTECHNIKAI VIZSGÁLATA**

TDK DOLGOZAT



Készítette:

Németh Noémi
Műszaki Földtudományi alapszak

Konzulensek:

Prof. Dr. Mucsi Gábor
Egyetemi tanár
Nagy Gáborné Ambrus Mária
PhD hallgató

Miskolc, 2022

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	1
2	Szakirodalmi összefoglaló	3
2.1	Geopolimerek	3
2.1.1	Erőműi pernye	4
2.1.2	Metakaolin.....	5
2.2	Szálerősített geopolimerek	6
2.2.1	Üvegszálak	7
3	Kísérletek megtervezése	11
3.1	Erőműi pernye előkészítése	11
3.2	Kísérleti terv	12
3.3	Geopolimer keverékek és próbatestek előállítása.....	13
3.4	Szálerősített geopolimer próbatestek készítése	14
4	Anyagtulajdonságok és kísérleti berendezések.....	16
4.1	Nedvességtartalom.....	16
4.2	Izzítási veszteség	17
4.3	Halmazsűrűség.....	18
4.4	Szemcsesűrűség	19
4.5	Alapanyagok kémiai összetétele.....	20
4.6	Fajlagos felület és szemcseméret-eloszlás.....	21
4.7	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia	22
4.8	Üvegszál tulajdonságai	24
4.9	Geopolimer szilárdságvizsgálatok	25
5	Mérési Eredmények	28
5.1	Metakaolin adagolás hatása	28
5.1.1	Nyomószilárdság és testsűrűség.....	28
5.1.2	FT-IR mérési eredmények.....	30
5.2	Szálerősített geopolimerek	32
5.2.1	Testsűrűség, hajlító-, és nyomószilárdság.....	32
5.2.2	Optikai vizsgálat.....	34
6	Konklúzió.....	36
7	Összefoglalás	37
8	Köszönetnyilvánítás	38
9	Irodalomjegyzék	39

1 Bevezetés

Napjainkban számos égető környezeti és gazdasági problémával kell szembenéznünk. A légkörben növekvő üvegházhatású gázok által előidézett globális felmelegedés, az éghajlatváltozás, a Föld elsődleges nyersanyagkészleteinek folyamatos fogyatkozása, a hulladék egyre növekvő mennyisége... mind olyan problémák, melyek ellen hatásos megoldásokkal kell fellépünk. Az első lépéseket már megtettük, hiszen globális szintű a CO₂ kibocsátás korlátozása. Az Európai Unió klímarendeletet alkotott a karbonsemlegesség elérés érdekében. Egyre nagyobb mértékben hasznosítjuk alternatív energiaforrásainkat. A körforgásos gazdaság jegyében egyre több hulladékot, másodnyersanyagot hasznosítunk újra, amely kedvező mind környezeti, mind gazdasági szempontból. Másodnyersanyagnak számít minden olyan hulladék, ipari melléktermék, amely az adott gyártási folyamat során többé már nem felhasználható. Ilyen másodnyersanyag például a széntüzelésű erőművek által termelt erőműi pernye is, amelynek egy részét még friss állapotban a cement-, betonipar cementkiegészítőként képes hasznosítani, de a keletkezett pernye nagy része deponálásra kerül, amely biztonságos körülmények között rendkívül költséges a tározók rendszeres karbantartása, és az elfoglalt földterületek miatt. Továbbá komoly környezeti kockázatokkal (talaj-, és légszennyezés, esetleges környezeti katasztrófák) is jár a deponált pernye tárolása (Mucsi, et al., 2014). A huzamosabb ideig tárolt, és különböző környezeti tényezőknek kitett, kevésbé reaktív pernye hasznosítása komoly mérnöki feladat, azonban eljárástechnikai folyamatok alkalmazásával, mint például a mechanikai aktiválás, azaz különböző őrlési technikák útján, a geopolimer kötőanyagok remek alapanyagául szolgál. A geopolimerek, vagy más néven alkáli aktivált anyagok alternatív, környezetbarát, szervesetlen kötőanyagok, melyek az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb teret hódítanak az építőiparban. A remek mechanikai jellemzőkkel rendelkező geopolimerek előállítása egyszerűen, gyorsan és kedvező áron kivitelezhető. Szálerősítéssel a geopolimerek tulajdonságai pedig tovább javíthatók, viszont ehhez is szükséges az előkészítéstechnikai folyamatok optimalizálása.

TDK dolgozatom célja egyrészt pernye alapú geopolimerek mechanikai tulajdonságainak javítása, illetve az optimalizált keverék szálerősítési lehetőségének vizsgálata eljárástechnikai szempontból. Egy szisztematikus kísérletsorozat keretén belül tisztaújívárosi deponált erőműi pernyéből és metakaolinból, NaOH és vízüveg oldattal készült geopolimerek tulajdonságait, valamint szálerősített geopolimer kompozitok keverési, homogenizálási módszereit, és a különböző metódusok szilárdságra gyakorolt hatásait vizsgáltam meg. Munkám során nagy hangsúlyt fektettem a pernye alapos előkészítésére, és az alapanyagaim tulajdonságainak

vizsgálatára is. Minden kísérletet és mérést a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai laboratóriumaiban végeztem.

2 Szakirodalmi összefoglaló

Ebben a fejezetben szakirodalomkutatásom alapján részletesen bemutatom a geopolimereket, a szálerősített geopolimer kompozitokat, valamint az előállításukhoz szükséges nyersanyagokat.

2.1 Geopolimerek

A geopolimerek (vagy másik nevükön alkáli aktivált anyagok) olyan szervesetlen polimerek, melyek szilárd alumínium-szilikát-oxidok, aktiváló oldattal (amely kémhatása lehet lúgos, illetve savas egyaránt) szobahőmérsékleten végbemenő reakciójával, az ún. geopolimer szintézissel állíthatók elő. A folyamat során keletkező háromdimenziós poli-szálát szerkezetű anyagot először Joseph Davidovits írta le 1972-ban. Davidovits tekinthető a geopolimer kémia atyjának; a geopolimer kifejezés is tőle származik (Davidovits, 2017; Mucsi, et al., 2014).

A szálátok SiO_4 és AlO_4 tetraéderekből felépülő hálós szerkezetét a tetraéderek közé kapcsolódó O atomok biztosítják. A szerkezetben a Si^{4+} és az Al^{3+} ionok által előidézett negatív töltéstöbbletet a szerkezeti lyukakba beépülő pozitív töltésű ionok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) egyenlítik ki. A poli-szálátok lánc vagy gyűrű alakú polimer szerkezetében az Al^{3+} és Si^{4+} ionokat négy oxigénatom veszi körül, ezért koordinációs számuk is négy lesz (Mucsi, et al., 2012).

A poli-szálátok a következő, 1. egyenlettel írhatók le:

$$M_n (-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

ahol:

- M: egyértékű kation (Na^+ , K^+)
- z: sztöchiometriai együttható, amely a Si és az Al arányát fejezi ki; értéke lehet: 1, 2, 3, vagy >3
- n: polikondenzációs fok

A geopolimer kutatók az első sikereket kaolinit agyagásvány alkalmazásával érték el, azonban napjainkra jelentősen kibővült a lehetséges nyersanyagok listája. A geopolimerek szilárd alapanyagai ma származhatnak természetes agyagásványokból, és kalcinált változatukból (metakaolin) illetve ipari hulladékokból is, mint például erőműi pernye, kohósalak, vörösiszap és üveghulladékok (Nergis, et al., 2018). Tekintve, hogy a felsorolt alapanyagok túlnyomó része valamilyen ipari hulladék, a geopolimerek viszonylag olcsón

előállíthatók, valamint megoldást kínálnak a nagymértékben felhalmozódott ipari hulladékok újrahasznosítására.

Geopolimerek előállításához leggyakrabban valamilyen alkáli aktiváló oldatot használunk (lúgos), amely lehet NaOH, Na_2SiO_3 (nátrium-szilikát, vízüveg) illetve KOH, K_2SiO_3 , és ezek különböző arányú keverékei (Nergis, et al., 2018). Savas aktiváló oldatok, mint a H_3PO_4 -foszforsav, AlPO_4 -alumínium-foszfát, valamint a természetes eredetű humin sav (humic acid) használata is lehetséges, de kevésbé jellemző (Krishna, et al., 2021).

A szilárd anyagokat az aktiváló oldattal összekeverve egy rendkívül gyorsan kötő geopolimer pasztát kapunk, amely a keverést követő 4 óra elteltével már végleges nyomószilárdságának 70%-ával rendelkezik (Nergis, et al., 2018). A kiemelkedő mechanikai tulajdonságokon túl a geopolimerek hő-, és tűzállóak, ezen felül a kémiai behatásoknak is remekül ellenállnak. Emiatt az építőipar előszeretettel használja különböző cementek, burkolatok, téglák, szigetelőanyagok, út-, és járdarétegek gyártásához (Mucsi, et al., 2012).

2.1.1 Erőműi pernye

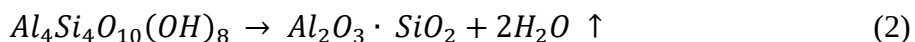
Az erőműi pernye puccolános tulajdonságú, porszerű, amorf anyag, mely a széntüzelésű hőerőművekben keletkező melléktermék. A geopolimerek leggyakrabban tanulmányozott alapanyaga, mert hatalmas mennyiségben áll rendelkezésre, ebből adódóan könnyen hozzáférhető, és kémiai, ásványtani összetétele is ideális, de ugyanakkor rendkívül heterogén a külső szennyezők miatt. (Nath & Kumar, 2019) Az erőműi pernyéket több szempontból is csoportosíthatjuk. Lehetséges a tüzelőanyag szerinti csoportosítás, ebben az esetben megkülönböztetünk egymástól lignit-, barnaszén-, valamint kőszénpernyét. A kinyerési mód alapján különbséget teszünk ciklon, illetve filter pernye között, de leggyakrabban kémiai összetétel alapján osztályozzuk a pernyéket. A pernye SiO_2 tartalma alapján lehet savanyú (F) pernye (SiO_2 : 45-60%; CaO: <15%; CaCO_3 : <10%), illetve bázikus (C) pernye (SiO_2 : 20-25%; CaO: 30-40%; CaCO_3 : >10%). Fontos összetevő továbbá az Al_2O_3 (15-30%) és a Fe_2O_3 (7-15%). Geopolimerizáció szempontjából a legfontosabb alkotók a SiO_2 és az Al_2O_3 , ugyanis ezek biztosítják a geopolimerizációs reakciók lejátékozódását (Mucsi, et al., 2014).

A pernye szemcseméretét osztályozhatjuk légáramú, és elektrosztatikus szeparátorokkal, leválaszthatjuk a mágneses komponenseket, illetve különböző malmokban történő finomórlással (mechanikai aktiválással) optimalizálhatjuk a pernye szemcséinek méretét. Finomórlás során a szemcsék méretét jelentősen lecsökkentjük, és növeljük a fajlagos felületet, ami reakcióképesség növekedését eredményezi. Minél finomabb a pernyék szemcsemérete

annál tömörebb szerkezetű, ebből következően jobb mechanikai tulajdonságokkal bíró geopolimert állíthatunk elő. Őrlés során a szemcsék felületén és belsejében végbemenő mechanokémiai reakciókat idézünk elő, amelyek megváltoztatják annak szerkezetét. Ezek a mechanokémiai folyamatok lehetnek elsődleges és másodlagos folyamatok. Az elsődleges folyamatok során nő a vizsgált rendszer szabadenergiája, ezzel tudjuk növelni a reakcióképességet. Azonban a másodlagos folyamatok megjelenése csökkenti a szabadenergiát, tehát csökken az anyag reaktivitása. Ez azt jelenti, hogy minden esetben fontos az optimális őrlési idő megtalálása, ami a szemcseméret csökkenését eredményezi, mert azt túllépve a másodlagos mechanokémiai folyamatok miatt elkezdődhet a szemcseméret növekedése, a szemcsék agglomerációja, ami rontja az őrlemény geopolimerizációs potenciálját (Juhász & Opoczky, 2003). A folyamat termékeként egy rendezetlen, metastabil szerkezetű, geopolimerizációra alkalmas anyagot kapunk (Mucsi, 2016).

2.1.2 Metakaolin

A metakaolint a természetben is előforduló puha, fehér, porózus kaolin ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) agyagásványból állítják elő leggyakrabban kalcinálással (termikus aktiválással), de mechanikai aktiválás is használható ebből a célból, mely eljárás kutatásának, tanulmányozásának magyar vonatkozásai is vannak. A kaolin elsősorban a porcelángyártás (kaolin + kvarc + földpát) egyik alapanyagaként ismert, de a kerámia-, festék-, élelmiszer-, papír- és kozmetikai ipar számára is fontos nyersanyag. A kaolin kalcinálásának (2. egyenlet) célja, hogy a folyamat során távozzon az anyag szerkezetében található víz. A kalcinálás első részfolyamatában a kaolin 100-200 °C között elveszíti az adszorbeált – a felületén megkötött – víz többségét. A második lépésben 500-800 °C között távoznak a rétegek közötti – SiO_2 és Al_2O_3 rétegek között – hidroxil-csoportok (-OH) is, azaz dehidratáció megy végbe. Ekkor a kaolin szerkezete összeomlik, és keletkezik belőle az amorf állapotú, kétdimenziós, lemezes szerkezetű, puccolános (kötőképes), hidrofíl tulajdonságú metakaolin (szilikátkémiai képlete: AS_2 , sztöchiometriai képlete: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vagy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (Mlinárik & Kopecskó, 2011).

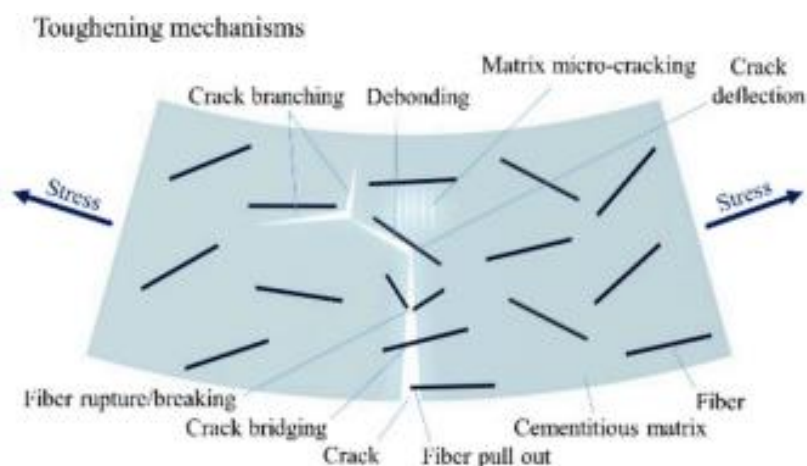


Lényeges, hogy a folyamat során a hőmérséklet ne haladja meg a 900 °C-ot, mert afelett az agyagásványokból, illetve az alumínium-tartalmú szilikátokból, így a kaolinból is, tűzálló mullit keletkezik. A metakaolint a kalcinálást követően porítják, és ezután igény szerint csomagolják vagy silókban raktározzák. A metakaolin fajlagos felülete nagyjából 15000 m²/kg, szemcsemérete, amely átlagosan 3-6 μm, a cement és a mikroszilika mérete közé esik. A

metakaolin legnagyobb felvevőipara a betonipar, nagy teljesítőképességű betonok (HPC – high performance concrete) gyártásához hasznosítják, ugyanis puccolános tulajdonságának, és ideális szemcseméretének köszönhetően kiváló cement kiegészítő anyag; elősegíti a tömörebb szövetszerkezet kialakulását, ezáltal javítja a beton időtállóságát, kémiai ellenállóságát (Borosnyói & Szijártó, 2016). Ezen kedvező tulajdonságainak köszönhetően a metakaolin a geopolimer kompozitok gyakran használt természetes alumínium-szilikát forrása.

2.2 Szálerősített geopolimerek

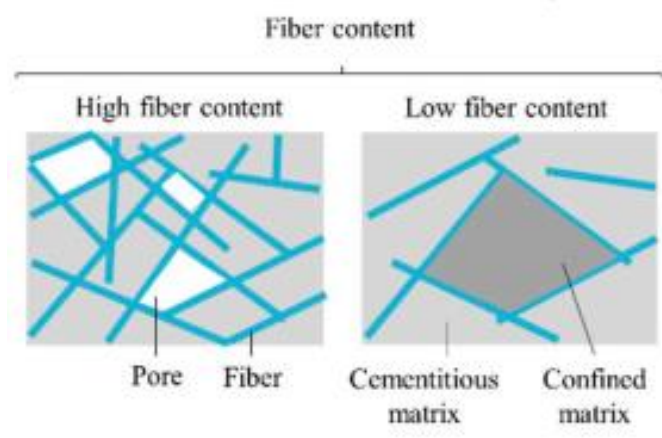
A geopolimerek önmagukban is remek mechanikai tulajdonságait különböző minőségű és mennyiségű szálak hozzáadásával tovább fejleszthetjük. A szálerősítéssel elsősorban a geopolimerek nyomó-, és hajlítószilárdságát kívánjuk növelni. Az adott test szerkezetét egyenletesen behálózó szálak elősegítik a testre nehezedő nyomást szétszlatni. A szálak a jellemző gyenge pontokból kiinduló mikrorepedésekről elvezetik a terhelés egy részét, ezzel megakadályozva annak növekedését (ami az anyag eltörését okozza), illetve a további repedések kialakulását (1. ábra) (Abbas, et al., 2022).



1. ábra Szálak szilárdító mechanizmusa (Ranjbar & Zhang, 2020)

Ez a jelenség a gyakorlatban a test eredeti szilárdságának akár megtöbbszöröződését is eredményezheti. A hatásos szálerősítés érdekében számos faktort szükséges szem előtt tartani. Fontos a kívánt hatás eléréséhez a szálak megfelelő anyagának, mennyiségének, hosszának, átmérőjének megválasztása, de még a szálak alakja is befolyásoló tényező lehet. Korábbi kutatások tapasztalatai alapján a rövidebb szálak a nyomószilárdságra, míg a hosszabb szálak inkább a hajlítószilárdságra vannak pozitív hatással (Abbas, et al., 2022).

A szálerősítés során kerülendő, de mégis sokszor előforduló jelenség a pórusképződés. A szálak nem megfelelő anyagának, illetve mennyiségének megválasztása a szálak és a geopolimer mátrix között kialakuló levegőbuborékokban mutatkozik meg, míg optimális esetben a mátrix egyenletesen körbeveszi a szálakat (2. ábra). A helytelen keverés okozta csomósodás is növeli a porozitást. Ilyenkor a szálerősítés negatív hatással lesz a geopolimer szilárdságára (Abbas, et al., 2022).



2. ábra Szálerősített geopolimerek pórusképződése (Ranjbar & Zhang, 2020)

Szálerősítéshez leggyakrabban acél, és szintetikus szálakat (például polipropilén, PVA stb.) alkalmaznak, de az üvegszálak és organikus szálak is egyre több kutatásban tűnnek fel. A természetes szálak előállítása fenntartható, beszerzésük kedvező áron lehetséges, és ökológiai lábnyomuk jóval kisebb, mint a szintetikus szálaké. A téma kutatói egyaránt vizsgáltak növényi (cellulóz, pamut, kókuszrost, rafia, szizál, juta, fűrészpor, cukorcirok) és állati eredetű (gyapjú) szálakat, és a kísérletek ígéretes eredményekkel szolgáltak. A szálak és a mátrix közötti kapcsolat azonban igen változó lehet a különböző szálak esetén. Korniejenko és munkatársai (2016) cikkében például a kókuszrostot tartalmazó geopolimerek a keverést követő 28. napon 31,36 MPa nyomószilárdságot produkáltak, ugyanakkor a szórás értéke is magas volt (10,10 MPa). A cikkben rámutatnak továbbá, hogy a különböző szálak közül nem mindegyik épül be megfelelően a geopolimer mátrixba, illetve a geopolimer kötőanyag nem képes megfelelően megtapadni egyes szálak felületén, amely nagy mértékben befolyásolja a kompozit mechanikai tulajdonságait (Korniejenko, et al., 2016).

2.2.1 Üvegszálak

Az üvegszálak kémiaiilag amorf szerkezetű szilikátok; fő alkotó vegyületük (60-70%) a szilícium-dioxid (SiO_2), ami mellet különböző fém-oxidokat tartalmaznak. A fém-oxidok

(Al_2O_3 , CaO , MgO , B_2O_3 , Na_2O , ZrO_2) mennyiségeinek csökkentésével vagy növelésével az adott üvegszál bizonyos tulajdonságai befolyásolhatók, kihangsúlyozhatók. Emiatt lehetséges, hogy napjainkban hét, különböző karakterisztikájú üvegszál típust gyártanak (1. táblázat). Az E-üveg (boroszilikát üveg) például remek szigetelő tulajdonságait a benne található B_2O_3 -nak (bór-trioxid) köszönheti, míg a betonok szilárdsítására használatos AR üvegből készült szálak nagy szilárdságát a cirkónium-dioxid (ZrO_2) biztosítja. Léteznek hibrid üvegszálak is, amelyek tulajdonképpen üveg-, és valamilyen eltérő anyag (például: polipropilén) szálainak a keverékei (Lázár, 2016).

Az üvegszál kiváló fizikai és kémiai tulajdonságainak, alakíthatóságának, ebből következően széleskörű felhasználási területének köszönhetően a műszaki élet egyik kulcsfontosságú alapanyagának számít. Ezt mi sem bizonyítja jobban, mint a teljes globális üvegszál termelés, amely 2012 és 2019 között 5,3 millió tonnáról 8 millió tonnára növekedett. Az üvegszálakat elsősorban műszaki textíliák, műanyag kompozitok erősítésére használják, de elengedhetetlen az építőipar (textilbeton, üveggyapot szigetelőanyagok) és a távközlés (optikai szálak) számára is (Lázár, 2016).

1. táblázat Forgalomban lévő üvegszál típusok megnevezési és tulajdonságai

Üvegszál típusa	Típus tulajdonságai
A	Nem lúgálló, közönséges üvegszál (nátronüveg)
AR	Beton szilárdítására alkalmas lúgálló üvegszál
C	Vegyszer-és korrózióálló üvegszál (USA-ban: T típus)
D	Kis mértékű dielektromos veszteséget okozó üvegszál
E	Nagyszerű hő-és elektromos szigetelő (az üvegszálak leggyakoribb típusa)
M	Lúgmentes, nagy rugalmassági modulussal rendelkező, nedvességálló üvegszáltípus
R	Nagy rugalmassági modulusú és mechanikai szilárdságú (szálerősítésre kiváló) (USA-ban: S típus)

Az üvegszálakat illetően, a jelenleg rendelkezésünkre álló kutatások változó eredményei és relatív kis mennyisége miatt nem jelenthetjük ki biztosan a geopolimerekre gyakorolt hatásaikat. Az üvegszálak adagolása számos esetben eredményezett nyomó-és hajlítószilárdság

növekedést, azonban hidrofil tulajdonsága miatt bedolgozhatósága nem mindig optimális (Abbas, et al., 2022).

Natali és munkatársai (2011) PVC-, PVA-, karbon-, és üvegszálak nyomó-, és hajlítószilárdságra, valamint porozitásra gyakorolt hatásait figyelték meg. A karbon, és polimer szálak minden vizsgálat esetében jobb mechanikai tulajdonságokat eredményeztek, mint az üvegszálak. Kiemelték az üvegszálak kevésbé hatásos repedés-áthidaló mechanizmusát, illetve a kísérleteik során tapasztalt pórusképződést (Natali, et al., 2011).

Haddaji és munkatársainak (2022) cikke foszfortartalmú-iszap és metakaolin alapú szálerősített geopolimerek mikroszerkezetét, hajlítószilárdságát és termikus zsugorodását vizsgálta növekvő (0,25-1 V/V%) üvegszáltartalom mellett, magas hőmérsékleten történő hőkezeléssel. Az eredmények alapján a kutatók megfelelőnek találták az üvegszálak szilárdságjavító hatását, amelyek megakadályozták a geopolimerek szerkezetének súlyos károsodását. Egy adott hőmérsékleten az üvegszálak csökkentették a geopolimerek termikus zsugorodását, de a növekvő hőmérsékletet már nem tudták ellensúlyozni; a zsugorodás a hőmérséklettel arányosan növekedett. A hajlítószilárdság vizsgálat eredményei azonban a hőmérséklet emelkedésével együtt javultak. A legmagasabb hajlítószilárdság értékeket a 800-1000 °C-on hőkezelt próbatestek esetén tapasztalták. Az üvegszálak jelenlétének köszönhetően magas hőmérsékleten olyan mikroszerkezeti változások mentek végbe, amelyek nagy termikus stabilitást kölcsönöztek a geopolimereknek. Új kristályfázisok alakultak ki; nefelin ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$), illetve carnegieite (NaAlSiO_4), valamint egyesek eltűntek, mint például a dolomit és a kalcit (Haddaji, et al., 2022).

Zhihao és munkatársai (2019) cikkében az üvegszálak hajlító- és nyomószilárdságra gyakorolt hatását a polipropilén (PP) szálakéhoz hasonlították. Azonban kihangsúlyozták, a megfelelő száltartalom fontosságát is. A szerzők tapasztalata szerint 0,75 V/V% felett indult be az üvegszálak csomósodása, amely pórusképződéshez, és végső soron a geopolimerek mechanikai tulajdonságainak romlásához vezetett (Zhihao, et al., 2019).

A vibrációs tömörítés és a levegőbuborékok kialakulása, a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolat meghatározására irányult Bai és munkatársainak (2020) kutatása, metakaolin alapú geopolimerekben. A kutatók különböző hosszúságú (3 mm, 6 mm, 9 mm) üvegszálakat adagoltak a geopolimer keverékhez 2 V/V% és 4 V/V%-ban. Mindkét tartalom esetén a 6 mm hosszúságú szálak esetén érték el a legjobb mechanikai tulajdonságokat. A vibrációnak köszönhetően a kompakt szerkezetű geopolimer nagy szilárdságát ötvözték az üvegszálak

rugalmasságával, tehát megállapították, hogy szükség van a szálerősített geopolimer kompozitok vibrációs tömörítésére. A tömör geopolimer mátrixban az üvegszálak megfelelően össze tudták tartani a feszültség hatására kialakuló mikrorepedéseket (Bai, et al., 2020).

A fentieket fényében kijelenthetjük, hogy az üvegszálak javítják a geopolimerek mechanikai tulajdonságait, azonban körültekintően kell megválasztanunk a szálak mennyiségét, illetve hosszúságát, hogy elkerüljük a pórusképződést, amely a geopolimer kompozit szerkezetének gyengüléséhez vezet. Azonban az üvegszál tartalmú geopolimer paszta optimális keverési módszerének megállapítására jelenleg még nincs példa a szakirodalomban.

3 Kísérletek megtervezése

3.1 Erőműi pernye előkészítése

Munkám során az egyik legfontosabb feladatomban a rendelkezésre álló deponált pernye megfelelő, gondos előkészítése volt, amelynek részleteit ebben a fejezetben mutatom be. Azért olyan hangsúlyos ez a folyamat, mert a végtermékek, azaz a geopolimer próbatestek minőségét nagymértékben befolyásolja az alapanyagok minősége és reakcióképessége.

Első lépésként a pernyét szárítószekrényben 105 °C-on tömegállandóságig szárítottam, hogy eltávolítsam a felületi nedvességet. A kiszáritott pernyét 1 mm-es lyukméretű szitán átszitáltam, hogy elkülönítsem a benne található nagyobb méretű, idegen szerves anyagokat és szennyezőket, mint például növényi gyökereket, kisebb kavicsokat, közettörmelégeket (3. ábra).



3. ábra Pernye 1 mm-nél nagyobb frakciója

A szitálást a pernye mechanikai aktiválása követte, amelyet laboratóriumi golyósmalommal (4. ábra) hajtottam végre. A golyósmalom hengeres acélköpenyű őrlőterében (305×305 mm) az őrlést a szabadon mozgó, részben röppályát leíró őrlőtestek (leggyakrabban golyók vagy rudak) ütése, részben pedig a csúszó és forgó mozgás által okozott dörzsölő-nyíró hatás végzi (Faitli, et al., 2017). Az őrlést ~ 32 kg-nyi, különböző méretű acél őrlőgolyókkal, 110%-os anyagtöltési

fokon, 39,3 Hz frekvencián, 60 percen keresztül végeztem, és minden próbatest elkészítéséhez az így keletkezett pernye őrleményt használtam (Mucsi, et al., 2015).



4. ábra Laboratóriumi golyósmalom működés közben (bal) és acél őrlőgolyók (jobb)

A pernyét a fentiekben leírt nyersanyagelőkészítési technikákon kívül, olyan alapvető anyagtulajdonsági kísérleteknek vettem alá, mint nedvességtartalom, izzítási veszteség és szemcse-, és halmazsűrűség mérések, amelyeket a következő fejezetben – Anyagtulajdonságok és kísérleti berendezések – fogok bemutatni.

3.2 Kísérleti terv

A geopolimerek elkészítéséhez szükséges keverési paramétereket, mint például szilárd anyag és aktiváló oldat aránya, NaOH és vízüveg aránya, keverési és tömörítési idő, egy korábbi tanszéki kutatás (Szabó, et al., 2022) alapján határoztam meg, amelyeket az általam vizsgált paraméterekkel kiegészítve egy kísérleti tervben foglaltam össze (2. táblázat). Méréseim egyik fő célja a metakaolin-adagolás geopolimer próbatestekre gyakorolt hatásainak megállapítása, a szilárdság optimalizálása volt. Az I. kísérleti sorozat során a pernyét az egyes keverékek esetén 5 m/m%-onként helyettesítettem metakaolinnal egészen 25 m/m% metakaolin tartalomig, illetve megvizsgáltam az 50 és 75 m/m%-os keverékeket is, mely utóbbit a túlzottan magas metakaolin tartalom miatt már nem lehetett bekeverni. A II. kísérletsorozatban szálerősített geopolimer kompozit próbatesteket készítettem, mely során 3, a szakirodalomban alkalmazott keverési módszert vizsgáltam állandó száltartalom mellett. A keverés, homogenizálás az egyik legfontosabb előkészítéstechnikai folyamat, mellyel a szálerősített geopolimerek esetén

nagymértékben befolyásolhatjuk a szálak megfelelő eloszlását, ezáltal a termékek fizikai, mechanikai tulajdonságait, ezért az optimális keverési módszer megállapítása kulcsfontosságú feladat.

2. táblázat Geopolimer keverékek előállításának kísérleti terve

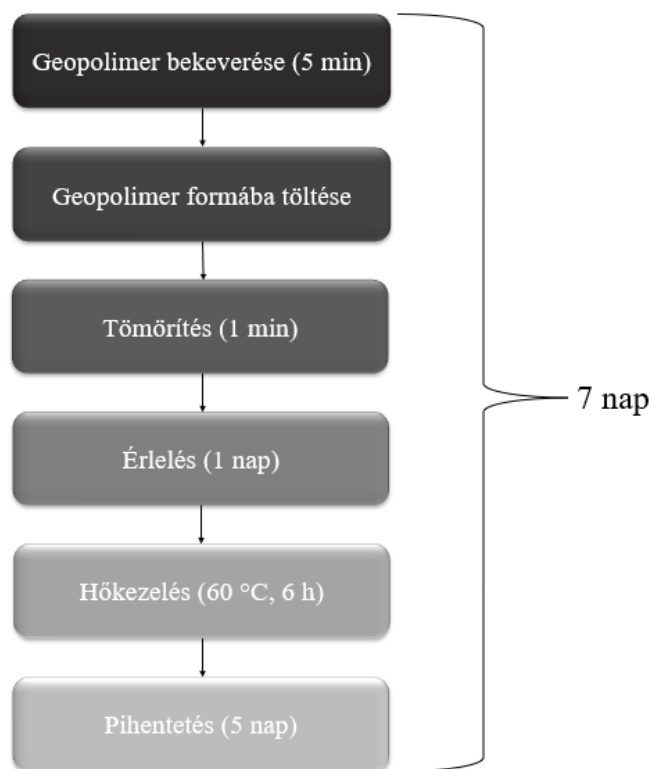
	Szilárd anyagok - aktiváló oldat aránya	NaOH - vízüveg aránya	Pernye tartalom [m/m%]	Metakaolin tartalom [m/m%]	Pernye őrlési ideje [min]	Üvegszál tartalom [V/V%]	Szálak keverési módja
I. sorozat	1:1	1:3	100	0	60	-	-
			95	5			
			90	10			
			85	15			
			80	20			
			75	25			
			50	50			
			25	75			
II. sorozat	1:1	1:3	85	15	60	0,5	Szilárd anyagok + üvegszálak
							Aktiváló oldat + üvegszálak
							Geopolimer + üvegszálak

3.3 Geopolimer keverékek és próbatestek előállítása

A pernye-metakaolin tartalmú geopolimer keverékek előállításához a kísérleti tervben feltüntetett arányoknak megfelelően külön-külön kimértem a szilárd anyagok és az aktiváló oldat komponenseinek tömegét. A kimért szilárd anyagokat az aktiváló oldathoz adagoltam, majd kismértékű manuális keverést követően 5 percig homogenizáltam keverőgép segítségével miközben megfigyeltem, hogy a metakaolin tartalom növekedésével a kezdetben rendkívül híg geopolimer massa egyre sűrűbbé, világosabb színűvé vált, illetve a bedolgozhatósága is fokozatosan csökkent.

A keverés befejeztével a keverékeket előzetesen formaelválasztó olajjal bekent, 35 mm-es belső átmérőjű, hengeres PVC formákba töltöttem, majd vibrációs asztalon 1 percig tömörítettem. Ezután a próbatestek 24 óra légmentes, állandó hőmérsékleten történő pihentetés

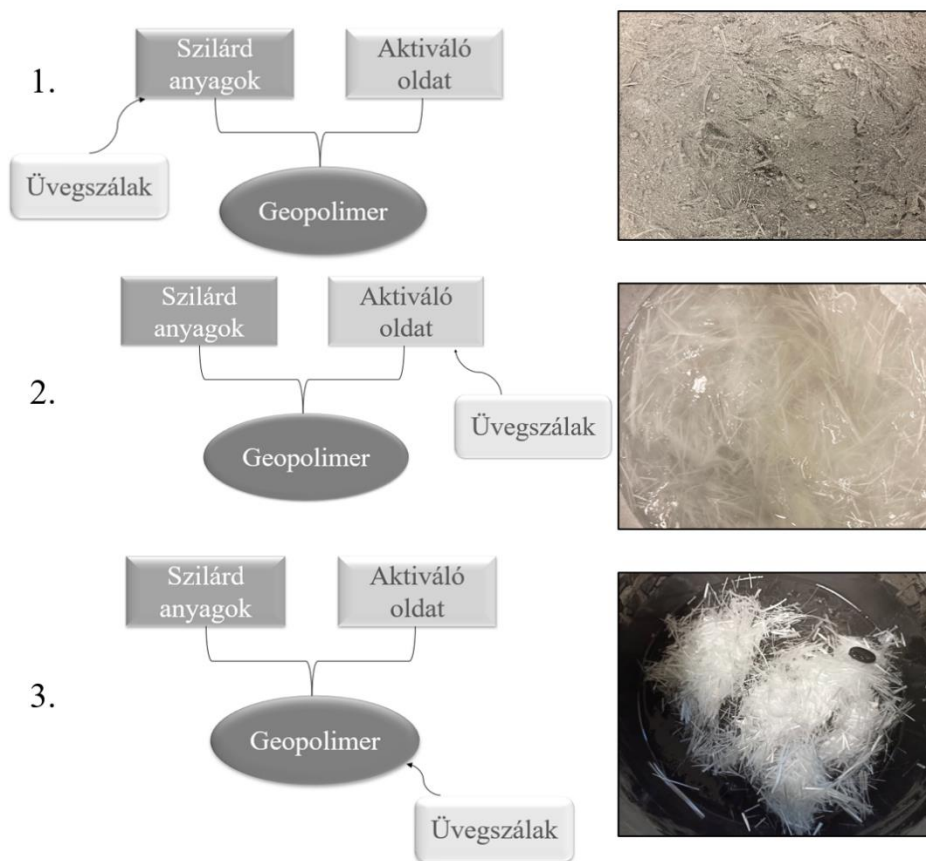
elteltével hőkezelésen estek át 60 °C-on, 6 órán keresztül, miután további 5 napig pihentettem őket az előbb említett körülmények között (5. ábra). A későbbi mérési eredmények pontosságának, megbízhatóságának érdekében minden keverési arányhoz öt próbatestet készítettem.



5. ábra Geopolimerek előállításának folyamatábrája

3.4 Szálerősített geopolimer próbatetek készítése

Szakirodalmi kutatásaim során három különböző lehetséges keverési technikáról olvastam, melyeket szálerősített geopolimerek homogenizálására alkalmaznak, ezeket a 6. ábra mutatja be szemléletesen. Tehát az első esetben az üvegszálakat a szilárd komponensekhez (SZA+ÜSZ) adtam hozzá, a második esetben az aktiváló oldathoz (AO+ÜSZ), végül pedig a bekevert geopolimerhez (GP+ÜSZ) 0,5 V/V% mennyiségben (Farhan, et al., 2021). Az egyes keverési módszerek vizsgálatára 3-3 próbatestet készítettem.



6. ábra Szálerősített geopolimerek keverési módszerei

Míg az üvegszálat nem tartalmazó geopolimerek elkészítéséhez az alapanyagok tömegét m/m%-ban határoztam meg, addig a szálerősített geopolimerek esetében V/V%-ban (a korábbi keverési arányokat megtartva) számoltam, majd mértem ki a szükséges mennyiségeket. A gépi keverés a szálak hozzáadása után minden esetben 5 percet vett igénybe, azonban kis mértékű manuális keverést is végeztem a száladagolást követően, hogy ezáltal biztosítsam az üvegszálak egyenletesebb eloszlását a keverékekben. A harmadik esetben a teljes gépi keverési idő 10 perc volt (5 perc alap geopolimer + 5 perc szál homogenizálás), így a szálak homogenizálása minden esetben 5 percig tartott.

A szálerősített keverékek jelentősen sűrűbbek voltak, kitöltésük a 160×40×40 mm-es műanyag formákba sokkal nehezebb feladat volt, mint a korábban készített geopolimerek esetén. Formába töltés után ugyanúgy jártam el, mint a szálmentes próbatesteknél, amely folyamatot az 5. ábra mutatja.

A keveréstől számított 7. nap elteltével a szálmentes próbatesteken nyomószilárdság, míg a szálerősített próbatesteken nyomó-, és hajlítószilárdság vizsgálatokat is végeztem, amelyek menetét a 4.9. Geopolimer szilárdságvizsgálatok alfejezetben bővebben kifejtem.

4 Anyagtulajdonságok és kísérleti berendezések

Az általunk használni kívánt alapanyagok tulajdonságainak ismerete és meghatározása, legalább olyan kulcsfontosságú feladat, mint a precíz nyersanyagelőkészítés. Ebben a fejezetben bemutatom az általam elvégzett anyagtulajdonsági vizsgálatokat, valamint a vizsgálatokhoz használt berendezéseket is.

4.1 Nedvességtartalom

Tekintve, hogy a metakaolin a kalcinálásnak köszönhetően elméletben nem tartalmazhat nedvességet, ezt a vizsgálatot csupán a nyers pernyével végeztem el. A nedvességtartalom meghatározását az üres, üveg mérőedények tömegének (fedővel együtt) mérésével kezdtem. Ezután a mérőedényekbe nem túl nagy, de közel azonos mennyiségű nedves mintát töltöttem (7. ábra), majd megmértem együttes tömegüket (mérőedény + nedves pernye). A mintákat szárítószekrényben, 105 °C-on tömegállandóságig szárítottam. A szárítószekrényből kivételkor még meleg pernyéket exsikkátorba helyeztem, így anélkül hűltek ki, hogy újra magukba szívták volna a levegő nedvességtartalmát. Kihűlés után újra megmértem a minták tömegét. Három párhuzamos nedvességtartalom-mérést végeztem.



7. ábra Mérőedényekbe töltött minták

Nedvességméréskor tehát a nedves és kiszáritott minták tömegének különbségével dolgozunk. A pontos számítást az alábbi képlet szerint végezzük:

$$n = \frac{m_n - m_{sz}}{m_n} \cdot 100$$

ahol:

- n : nedvességtartalom [%]
- m_n : nedves minta tömege [g]
- m_{sz} : száraz minta tömege [g]

A tiszaujvárosi nyers pernye nedvességtartalmának mérési eredményeit a 3. táblázat mutatja be. A méréseim alapján a pernye nedvességtartalma 19,01% volt.

3. táblázat Nyers tiszaujvárosi pernye nedvességtartalma

Minta	m _n [g]	m _{sz} [g]	n [%]	n átlag [%]
1	7,14	5,71	20,03	19,01
2	9,39	7,61	18,96	
3	7,76	6,36	18,04	

4.2 Izzítási veszteség

A nedvességméréshez rendkívül hasonló izzítási veszteség (röviden I_v) során szintén a vizsgált anyagok hőkezelés előtti-, utáni tömegével dolgozunk, azonban a hőkezelés jelen esetben sokkal magasabb hőmérsékleten történik (950 °C). Ekkor távozik el a mintákban található szerves anyag tartalom (míg a nedvesség eltávolításához elegendő csupán 105 °C körüli hőmérséklet is), mely tömegének meghatározása a mérés célja.

Az izzítási veszteség mérését, valamint a későbbi geopolimer hőkezeléseket Nabertherm (T)3 laboratóriumi statikus kemence használatával végeztem. A berendezés modern programozó felületén állíthatók be a hőkezelés kívánt paraméterei: hőmérséklet (amely maximális értéke ~1300 °C), felfűtési idő, hőntartási idő és várakozási idő (amennyivel késleltetni kívánjuk a hőkezelés kezdetét). A kemence rendkívül biztonságos, mert kettősfalú, könnyű kerámia szigetelésének köszönhetően a külső borítás hőmérséklete tartós használat mellett is csupán 40 °C-ig emelkedik, valamint található rajta egy biztonsági kapcsoló is az esetleges balesetek elkerülésének érdekében.

Ezt a vizsgálatot a nyers pernyével, illetve a metakaolinnal is elvégeztem; mindkét anyagból három darab, ~1 gramm tömegű mintát készítettem elő, kis méretű kerámia csónakokba. A minták tömegének meghatározásához négytizedes pontosságú analitikai mérleget használtam. Az izzítási veszteség kiszámítását az alábbi képlettel végezzük, eredményeit pedig a 4. táblázat mutatja be:

$$I_v = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \cdot 100$$

ahol:

- I_v : izzítási veszteség [%]
- M_0 : kerámia mérőcsónak tömege [g]
- M_1 : mérőcsónak + minta tömege izzítás előtt [g]
- M_2 : mérőcsónak + minta tömege izzítás után [g]

4. táblázat Izzítási veszteség mérésének lépései és eredményei

	Metakaolin			Pernye		
Minta jele	A	20	31	44	33	53
M_0	14,5888	9,2279	9,6886	9,0131	9,6598	8,5500
M_1	15,5902	10,2304	10,6933	10,0141	10,6611	9,5502
M_2	15,5577	10,2021	10,6669	9,9635	10,6345	9,5268
I_v	3,2455	2,8229	2,6277	5,0549	2,6565	2,3395
I_v átlag	2,90			3,35		

A táblázatban feltüntetett 44-es számú pernye minta többi eredményhez képest kiugró izzítási veszteség értéke jól igazolja, hogy deponálás következtében a szerves anyag tartalom rendkívül megnövekedhet. Megfigyeltem továbbá, hogy a pernye színe, amely eredetileg sötétszürke volt, a hőkezelés után vöröses lett (8. ábra).



8. ábra Pernye és metakaolin izzítási veszteség minták kerámia csónakokban

4.3 Halmazsűrűség

A sűrűség, definíció szerint a zárt alakzatban lévő anyag tömegének és az alakzat térfogatának hányadosa. (Faitli, et al., 2017) Mértékegysége kg/m^3 (kisebb mennyiségek esetén g/cm^3 használatos). Az anyagok halmaz- vagy ömlesztett anyagsűrűségének (bulk) ismeretére

a gyakorlatban leginkább a nagymennyiségű porszerű anyagok megfelelő tárolóhelyének meghatározásakor van szükség; magyarul, hogy egy adott, állandó térfogatú tárolót mekkora tömegű anyaggal tudunk feltölteni.

A méréshez egy ismert térfogatú (55,97 cm³), hengeres vas tégelyt használtam, amelynek megmértem a tömegét (227,39 g). Ezt követően színig töltöttem a tégelyt, és ismét tömegmérést végeztem. Mind a metakaolin, mind a nyers és őrölt pernye esetén 5 mérést végeztem a lehető legpontosabb átlageredmény érdekében. A keresett halmazsűrűségeket a definícióban leírtaknak megfelelően a következő képlettel számítottam ki:

$$\rho_h = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

ahol:

- m_1 : mérőtégely tömege [g]
- m_2 : mérőtégely és a betöltött anyag együttes tömege [g]
- V : mérőtégely térfogata [cm³]

5. táblázat A pernye minták és metakaolin halmazsűrűsége

Minta megnevezése	Halmazsűrűség [g/cm ³]
Pernye	0,74
Őrölt pernye	0,61
Metakaolin	0,23

A nyers pernye és a metakaolin halmazsűrűségét a 5. táblázat tünteti fel, melyből kiolvasható, hogy a pernye halmazsűrűsége az őrlés hatására 17,6%-kal csökkent.

4.4 Szemcsesűrűség

Az eljárástechnikában leggyakrabban használt sűrűségmérési módszer a piknométeres szemcsesűrűség mérés. Szemcsesűrűség meghatározásakor számításba vesszük az anyaghalmazunkat felépítő szemcsékben található nyitott, és zárt pórusokat, belső zárványokat, amelyek gáz, folyadék, vagy akár más szilárd anyagot is tartalmazhatnak (Faitli, et al., 2017). Ezeket a tényezőket, a mérés során alkalmazott, a szemcsék teljes felületét ellepő folyadék (vagy gáz) mérőközeggel küszöböljük ki, amely a pórusokba behatolva lehetővé teszi, hogy jó közelítéssel megbecsüljük a szemcsék tényleges sűrűségét.

Piknométeres szemcsesűrűség mérésakor az anyag térfogatát is tömegméréssel határozzuk meg, ezért ez a legpontosabb módszer (Faitli, et al., 2017). A mérések esetén négy tömeg pontos meghatározására van szükség:

- m_1 : a száraz, üres piknométer tömege [g]
- m_2 : száraz piknométer + szilárd anyag tömege [g]
- m_3 : piknométer + száraz anyag + mérőközeg [g]
- m_4 : mérőközeggel teljesen feltöltött piknométer tömege [g]

A szemcsesűrűséget (ρ_s), az általam használt mérőközeg (izopropil-alkohol) sűrűségének előzetes ismeretében ($\rho_k=0,79 \text{ g/cm}^3$), az alábbi képlet segítségével számítottam ki:

$$\rho_s = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \cdot \rho_k$$

Mindhárom alapanyagom esetén öt mérést végeztem, melyek átlagolt eredményeit a 6. táblázat ismerteti. A szemcsesűrűség 60 perc őrlés hatására 48,43%-kal növekedett, mely a pernyeszemcsékben található pórusok mennyiségének csökkenésére utal.

6. táblázat Alapanyagok szemcsesűrűségei

Minta megnevezése	Szemcsesűrűség [g/cm ³]
Pernye	1,59
Őrölt pernye	2,36
Metakaolin	1,94

4.5 Alapanyagok kémiai összetétele

A geopolimer próbatestek alapanyagként használt tisztaújívárosi pernye oxidos kémiai összetételét az Ásvány és Földtani Intézet röntgen fluoreszcens spektrométerével (XRF) határozták meg; a szálerősítéshez alkalmazott E-üvegszálhoz pedig szakirodalmi kutatásomkor találtam egy általánosított, értéktartományokkal megadott összetételt. A legnagyobb mennyiségű komponenseket a 7. táblázat mutatja be.

Amikor a pernye összetételét vizsgáljuk geopolimerizáció szempontjából, fontos a SiO₂ és Al₂O₃ tartalom, e két komponens együttesen a pernye 81,2 m/m%-át teszi ki. Az általam használt tisztaújívárosi barnaszén pernye a savanyú kategóriába sorolható, mert SiO₂ tartalma 57,9 m/m%. Az E-üveg esetén a fő komponensek a SiO₂, CaO és Al₂O₃.

7. táblázat A tiszaujvárosi pernye és az E-üveg kémiai összetétele

Pernye		E-üvegszál	
Összetevők	m/m%	Összetevők	m/m%
SiO ₂	57,9	SiO ₂	50-56
Al ₂ O ₃	23,3	Al ₂ O ₃	12-16
CaO	1,18	CaO	16-25
MgO	2,23	MgO	≤6
Na ₂ O	0,95	Na ₂ O	0,3-2
K ₂ O	1,37	K ₂ O	0,2-0,5
Fe ₂ O ₃	5,81	Fe ₂ O ₃	0,3
MnO	0,037	B ₂ O ₃	6-13
TiO ₂	0,510	F	≤0,7
P ₂ O ₅	0,040	Összesen	91,5
S	0,07		
F	<0,3		
Összesen	94,4		

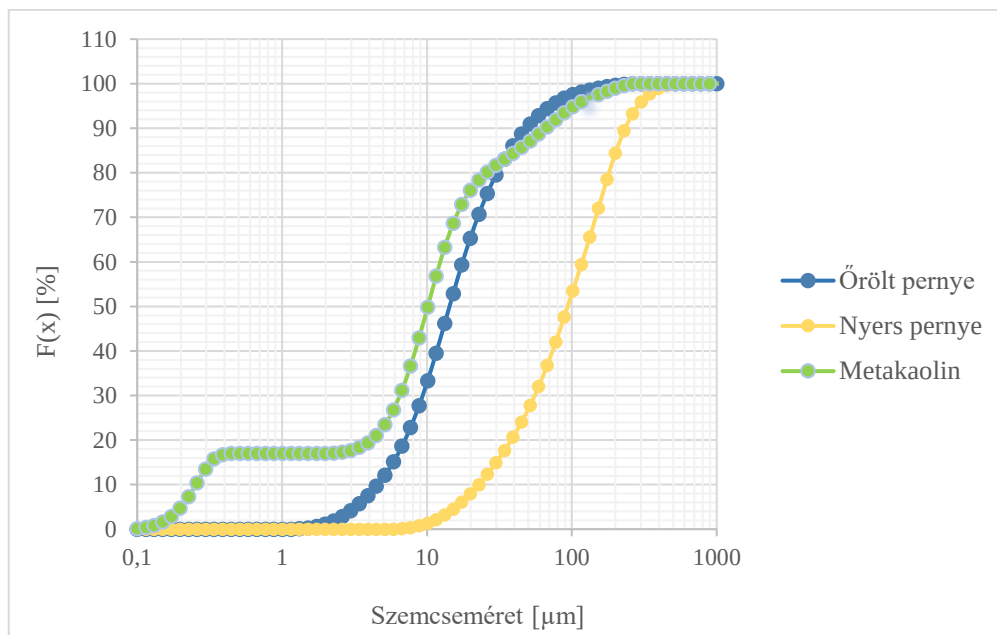
4.6 Fajlagos felület és szemcseméret-eloszlás

A fajlagos felület meghatározása, illetve különböző technikákkal történő növelése (például őrléssel) a nyersanyagelőkészítés legfőbb feladatai közé sorolható. A fajlagos felület az anyagok reakcióképességével áll összefüggésben. Minél nagyobb a fajlagos felület, annál jobb az adott anyag reakcióképessége.

A szemcseméret-eloszlás ismerete szilárd alapanyagok esetén rendkívül fontos, mert nagymértékben befolyásolják azok tulajdonságait, többek között a fajlagos felületet is.

A HORIBA LA-950V2 típusú lézeres szemcsenagyság-elemző egy lézersugár-elhajlason alapuló nedves és száraz üzemű spektrométer. A berendezés a következő mérési elv alapján működik: a szemcsét érő fénysugár elhajlási szöge a szemcse méretével fordítottan arányos, intenzitása pedig a szemcsék gyakoriságával áll összefüggésben. A készülék érzékelői felfogják a lézersugarakat; az így keletkezett jelek a csatlakoztatott számítógépbe továbbítódnak, és a vezérlő szoftver segítségével meghatározhatjuk a mért minta fajlagos felületét és darab-, felületi eloszlását is (Faitli, et al., 2017). A készülékkel megvizsgáltam a metakaolin, valamint a nyers és a golyósmalomban 60 percig őrlött pernye szemcseméret-eloszlását. A pernye mintákat desztillált vízben, a metakaolint pedig nagy tisztaságú alkoholban mértem. A méréshez

nátrium-pirofoszfát diszpergálószerrel használtam, hogy megakadályozzam a szemcsék összetapadását. A vizsgálat eredményeit a 9. ábra mutatja be.



9. ábra Metakaolin, nyers-, és őrölt pernye szemcseméret-eloszlása

A pernye 1 órás őrlése jelentősen csökkentette a szemcsék méretét, illetve növelte azok fajlagos felületét. A nyers pernye medián szemcsemérete $x_{50}=93,59 \mu\text{m}$ -ról $x_{50}=14,31 \mu\text{m}$ -re csökkent (közel 85%-os csökkenés) az őrlés után; a fajlagos felület $1113,5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ kezdeti értéke az őrlés következtében pedig $6071,4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ -ra emelkedett (445,25%-os növekedés). A metakaolin fajlagos felülete $51162 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ és medián szemcsemérete $x_{50}=10,16 \mu\text{m}$ volt. Habár a metakaolin medián szemcseméret értéke nagyon hasonló az őrölt pernyéhez, azonban sokkal nagyobb mennyiségű finomszemcsét tartalmaz, az x_{10} értéke $0,25 \mu\text{m}$, ami a pernye őrlemény esetén $4,56 \mu\text{m}$.

4.7 Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia

Az alapanyagokban és a geopolimer próbatestekben található kémiai elemekről, kötésekről, illetve azok intenzitásáról a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR) elvégzése után kaptam részletes információt. Ez a mérés nagymértékben segít megérteni az anyagok szerkezetében bekövetkező változásokat. Az egyes anyagok eltérő mértékben képesek elnyelni a fény sugarainak különböző hullámhosszait. A készülékben található ún. Michaelson interferométerben egy álló, és egy folyton mozgó tükör okoz interferenciát a hullámintenzitást érzékelő detektor helyén. A detektor által létrehozott interferogramot egy számítógép Fourier

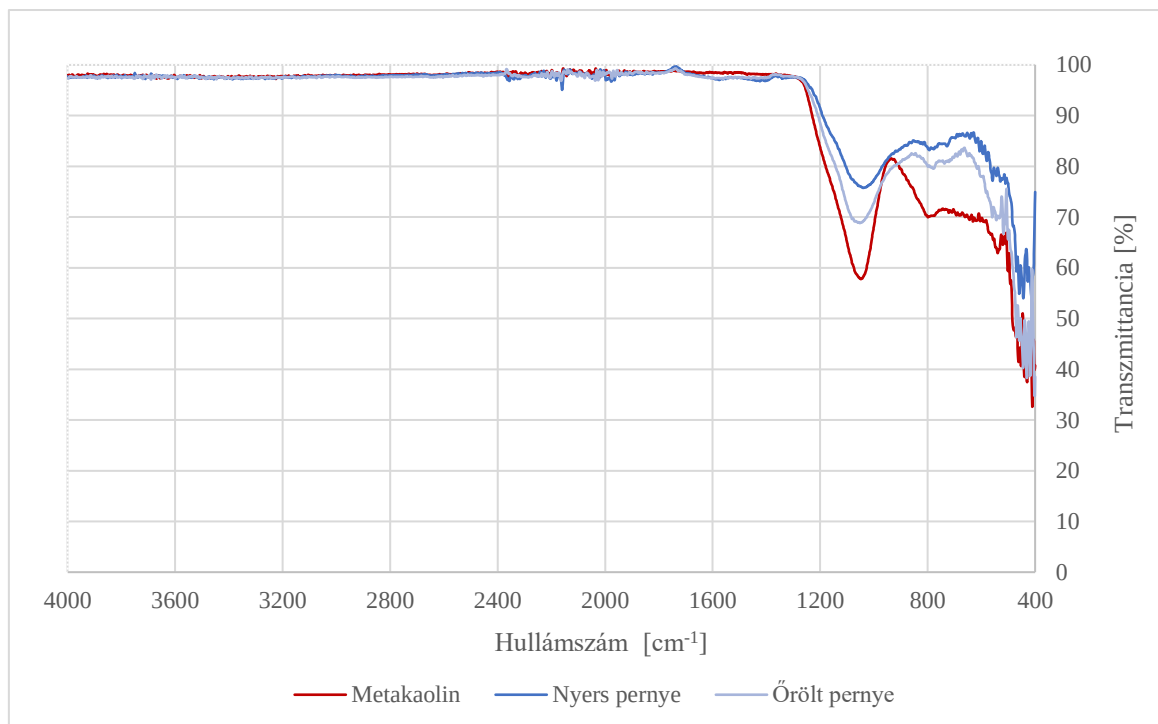
transzformációval FT spektrummá, majd abból transzmissziós spektrummá alakítja (Galbács, 2010).

A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet Innovatív Finomőrlési – Szemcsetervezési Technológiák laboratóriumában található Jasco FT-IR 4200 típusú infravörös spektrométert használtam (10. ábra). Minden mérés előtt végeztem háttérmérést, illetve a méréseket követően alapvonal korrekciót hajtottam végre. A mérési eredményeket 4000 cm^{-1} és 400 cm^{-1} hullámszámok között vettem figyelembe. A spektrumok 3 mérés átlagát mutatják be.



10. ábra Jasco FT-IR 4200 típusú infravörös spektrométer

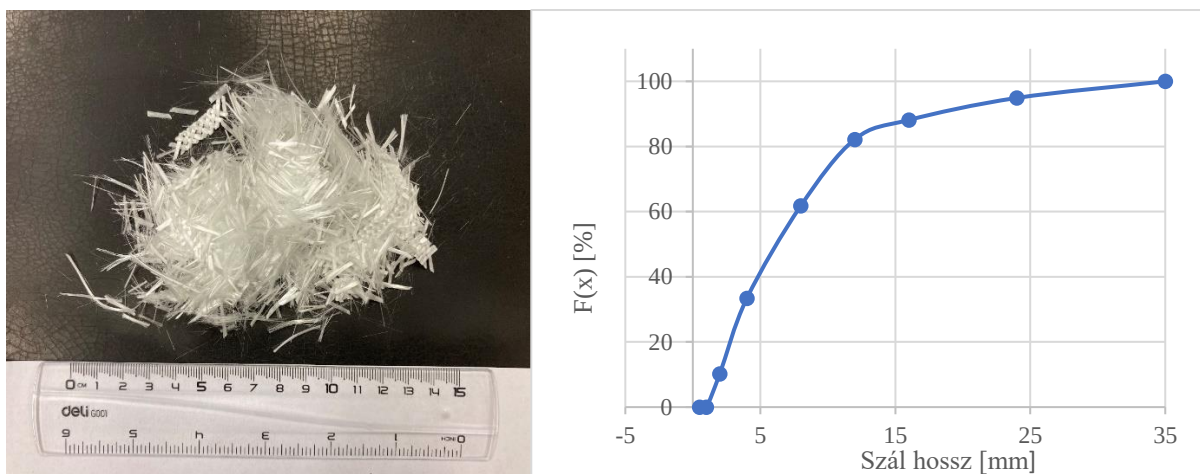
Az alapanyagok FT-IR spektrumait a 11. ábra mutatja be, melyen remekül megfigyelhető mindhárom anyag esetén a Si–O–Si kötések aszimmetrikus, és az Al–O–Si kötések szimmetrikus nyújtó rezgései $1089\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál. Látható továbbá, hogy az őrölt pernye esetén intenzívebb a kötést reprezentáló sáv, mint a nyers pernyénél. A metakaolin esetében a 799 cm^{-1} hullámszánál jelentkező sáv szintén az Al–O–Si kötésre utal, a pernyéknél megfigyelhető sávok $778\text{--}796\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál pedig Si–O szimmetrikus nyújtó rezgéseket jeleznek. Az –OH csoportok (melyek a víz jelenlétére utalnak az anyag szerkezetében) $3445\text{--}3454\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál megjelenő nyújtó rezgése) nem észlelhetők az alapanyagok spektrumain, tehát szerkezetükben nem tartalmaznak megkötött vizet (Jeyageetha & Kumar, 2016; Li, et al., 2020).



11. ábra Az alapanyagok FT-IR spektrumai

4.8 Üvegszál tulajdonságai

A próbatestek szálerősítéséhez az Avers Kft. AVEEGLASS OPTIMO nevezetű 98% tisztaságú E-üvegből készült üvegszála állt rendelkezésemre, amely színét tekintve áttetsző, szálhossza pedig 2-35 mm folytonos eloszlásban (12. ábra a műszaki adatlap alapján). A termék fontosabb műszaki adatait a következő 8. táblázat mutatja be. Későbbi méréseim, illetve az eredmények kiértékelése során szem előtt kellett tartanom, hogy az E-üveg nem lúgálló – azaz lúgos környezetben szerkezete roncsolódik – illetve nem szív magába nedvességet. Ez a két információ azért nagyon fontos, mert az általam készített geopolimer keverékekhez lúgos aktiváló oldatot használtam (NaOH és vízüveg).



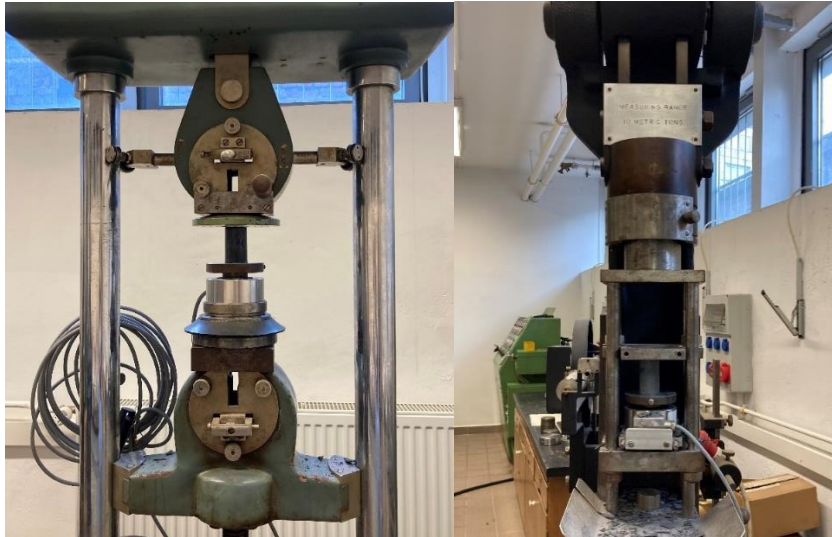
12. ábra AVEEGLASS OPTIMO üvegszálak (bal) és szálhossz eloszlásuk (jobb)

8. táblázat AVEEGLASS OPTIMO üvegszál fontosabb műszaki adatai

AVEEGLASS OPTIMO üvegszál fontosabb műszaki adatai	
Anyag	98% tisztaságú E-üveg
Sűrűség	2,6-2,7 g/cm ³
Szálhossz	2-35 mm folytonos eloszlásban
Elemi szálátmérő	9-30 μm
Szín	Áttetsző
Lágyulási pont	840 °C
Szakítószilárdság	min. 2000 N/mm ²
Rugalmassági modulus	72 GPa

4.9 Geopolimer szilárdságvizsgálatok

A geopolimer próbatestek nyomó-és hajlítószilárdságának vizsgálatát rendszerint a keverést követő hetedik napon végeztem a Bányászati és Geotechnikai Intézeti Tanszék közetmechanikai vizsgálólaboratóriumának 25 kN (2,5 tonna) és 100 kN (10 tonna) terhelhetőségű hidraulikus törőgépeivel. A méréseket megelőzően megmértem a próbatestek tömegét, hosszát és szélességét, mely adatok a szilárdságok és testsűrűség értékek kiszámításához szükségesek.



13. ábra 25 kN (bal) és 100 kN (jobb) terhelhetőségű hidraulikus törőgépek, nyomólapjaik között a próbatestekkel

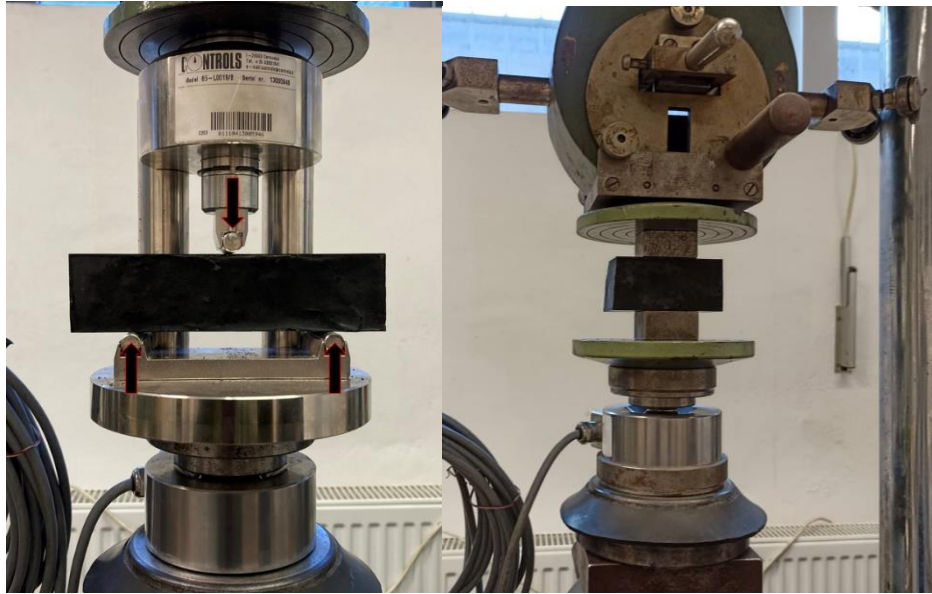
Az egytengelyű (uniaxiális) nyomószilárdság vizsgálat során a próbatesteket a törőgépek önbeálló, acél nyomólapjai közé helyezzük (13. ábra.). Az egytengelyű nyomóerőt ezen lapok egymáshoz közeledése fejti ki a próbatestre. A vizsgálatot a próbatest tönkremeneteléig (széttöréséig) végezzük, ekkor feljegyezzük a törőgép digitális kijelzőjén olvasható értéket – ez a maximális nyomóerő, amelyet az alábbi képletbe behelyettesítve kiszámíthatjuk a nyomószilárdságot (R_{ny}).

$$R_{ny} = \frac{F}{A}$$

ahol:

- F: maximális nyomóerő [N]
- A: nyomólapokkal érintkező felület [mm²]

A szálerősített geopolimerek hajlítószilárdságát is a 25 kN terhelhetőségű törőgéppel vizsgáltam, azonban egy olyan befogószerkezet használatával, amely a horizontálisan behelyezett próbatestre három ponton gyakorol nyomást (14. ábra).



14. ábra Hárompontos hajlítószilárdság vizsgálat (bal) és nyomószilárdság vizsgálat (jobb)

Hajlítószilárdság vizsgálat során a próbatestek közepén, jellegzetes függőleges irányú törést szenvednek. A törés pillanatában leolvasott hajlítóerő értéket a következő egyenletbe behelyettesítve megkapjuk a hajlítószilárdságot (σ).

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot a \cdot b^2}$$

ahol:

- F: maximális hajlítóerő [N]
- l: befogószerkezet hossza [mm]
(jelen esetben: 100 mm)
- a: próbatest szélessége [mm]
- b: próbatest magassága [mm]

A hajlítóvizsgálat után a kettétört próbatestek nyomószilárdságát is megvizsgáltam, hogy következtetést vonhassak le a keverékek homogenitásával, illetve a szálak egyenletes eloszlásával kapcsolatban. Ehhez a méréshez két 40×40 mm-es acél téglatestet kell helyezni a terhelőlapok közé, a későbbi szilárdságszámítás megkönnyítése és az egyenletes nyomáseloszlás biztosítása érdekében.

5 Mérési eredmények

A következő fejezetben a geopolimer próbatesteken végzett mérések eredményeit, illetve a mérések során szerzett tapasztalatokat, megfigyeléseket mutatom be.

5.1 Metakaolin adagolás hatása

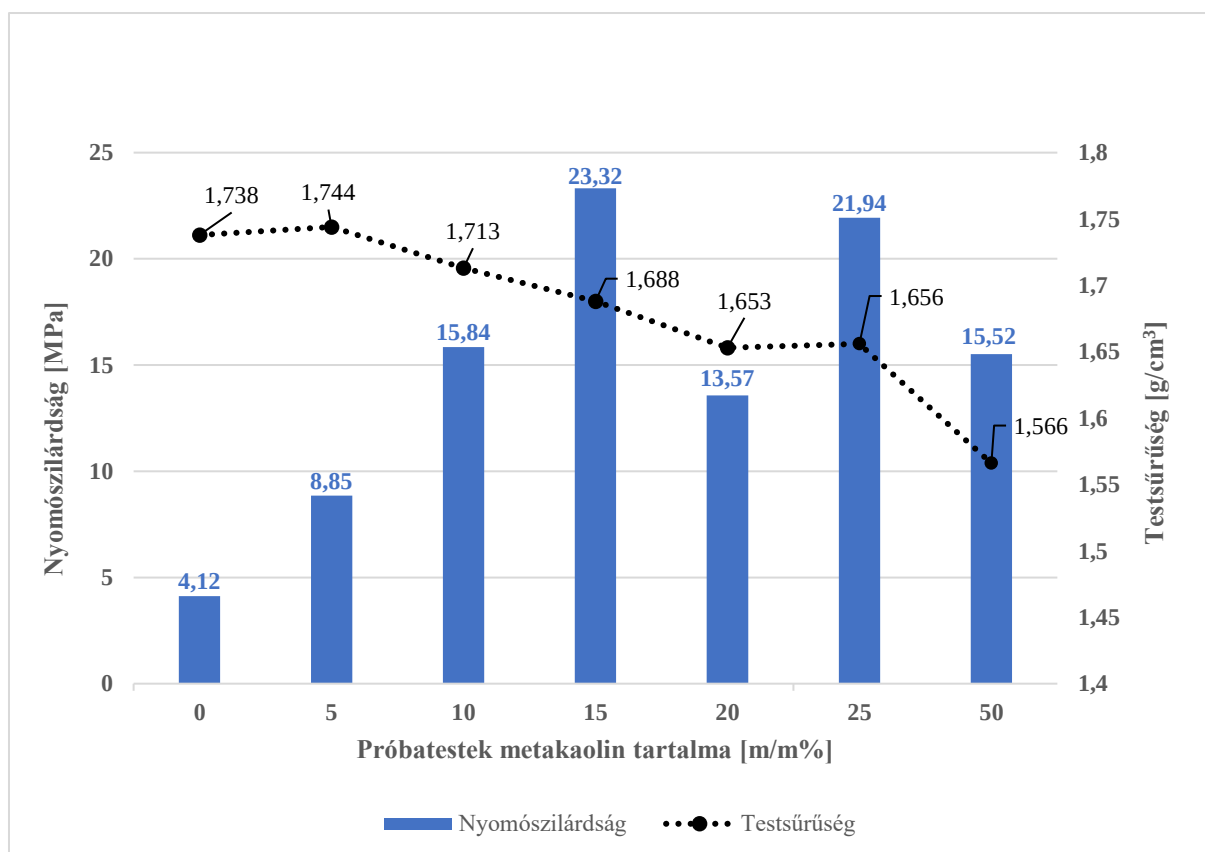
Az 1. kísérleti sorozat során a pernye alapú geopolimerben az erőműi pernyét adott m/m%-nyi metakaolinnal helyettesítettem. A különböző összetételű próbatestek készítése során megfigyeltem, hogy a növekvő metakaolin tartalom hatására megváltozott a keverékek folyási tulajdonsága, bedolgozhatósága és kötési sebessége. Azonban magasabb, 25 és 50 m/m% metakaolin tartalom mellett szemmel láthatóvá vált a bedolgozhatóság és kötési sebesség változásának a negatív hatása, ugyanis a geopolimer próbatestek már formába töltés során elkezdtek megkötni, így a kész próbatestek nagy méretű pórusokat tartalmaztak (15. ábra).



15. ábra 50 m/m% metakaolin tartalmú próbatesten megfigyelhető több milliméter nagyságú pórusok

5.1.1 Nyomószilárdság és testsűrűség

A metakaolint tartalmazó geopolimerek nyomószilárdság és testsűrűség értékeit a 16. ábra mutatja be.



16. ábra Növekvő metakaolin tartalmú geopolimerek nyomószilárdság-testsűrűség diagramja

Összességében elmondható, hogy a metakaolin adagolás 15 m/m% tartalomig kifejezetten pozitív hatással volt a geopolimer keverékekre – a nyomószilárdság értékek lineárisan növekedtek, mely növekedés a következő, 3. egyenlettel írható le, $R^2=0,9898$.

$$y = 1,2898x + 3,334 \quad (3)$$

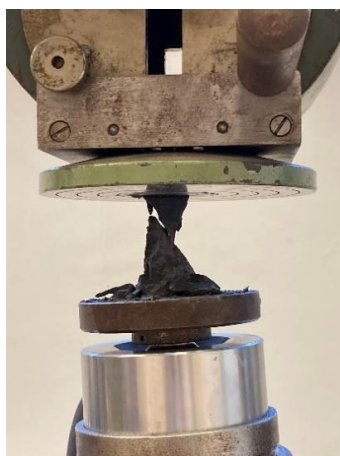
20 m/m% metakaolin tartalomtól azonban a nyomószilárdság eredmények csökkenni kezdtek, amely a megfigyelt bedolgozhatóság romlásával állhat kapcsolatban. 15 m/m% -ig a relatív szórás átlagosan 0,1625, míg 20 m/m%-tól jelentősen nagyobb, 0,4567 volt. A 20 m/m%-os keverést kétszer is végrehajtottam, hogy biztosan kizárjam a mérési hiba lehetőségét, azonban a második mérés során is ezeket a kiugró értékeket kaptam.

Tehát a 15 m/m% metakaolint tartalmazó próbatestek átlagos nyomószilárdsága volt a legnagyobb, 23,32 MPa, míg a metakaolin mentes referencia próbatesteké mindössze 4,12 MPa. Ez 566%-os nyomószilárdság növekedést jelent.

A testsűrűség (az 5 m/m%-os próbatestek kivételével) értékek alapvetően csökkenő trendet mutattak a növekvő metakaolin tartalom hatására, mely részben a megfigyelt, az anyag szerkezetében képződő pórusok jelenlétére utal. A geopolimerek testsűrűsége megközelítőleg

10%-kal, $1,74 \text{ g/cm}^3$ -ről $1,57 \text{ g/cm}^3$ -re csökkent 50 m/m% metakaolin helyettesítéssel. Ez azzal is magyarázható, hogy az őrlt pernyét, melynek szemcsesűrűsége $2,36 \text{ g/cm}^3$, egyre nagyobb mennyiségben a kisebb szemcsesűrűségű ($1,94 \text{ g/cm}^3$) metakaolinnal helyettesítettem.

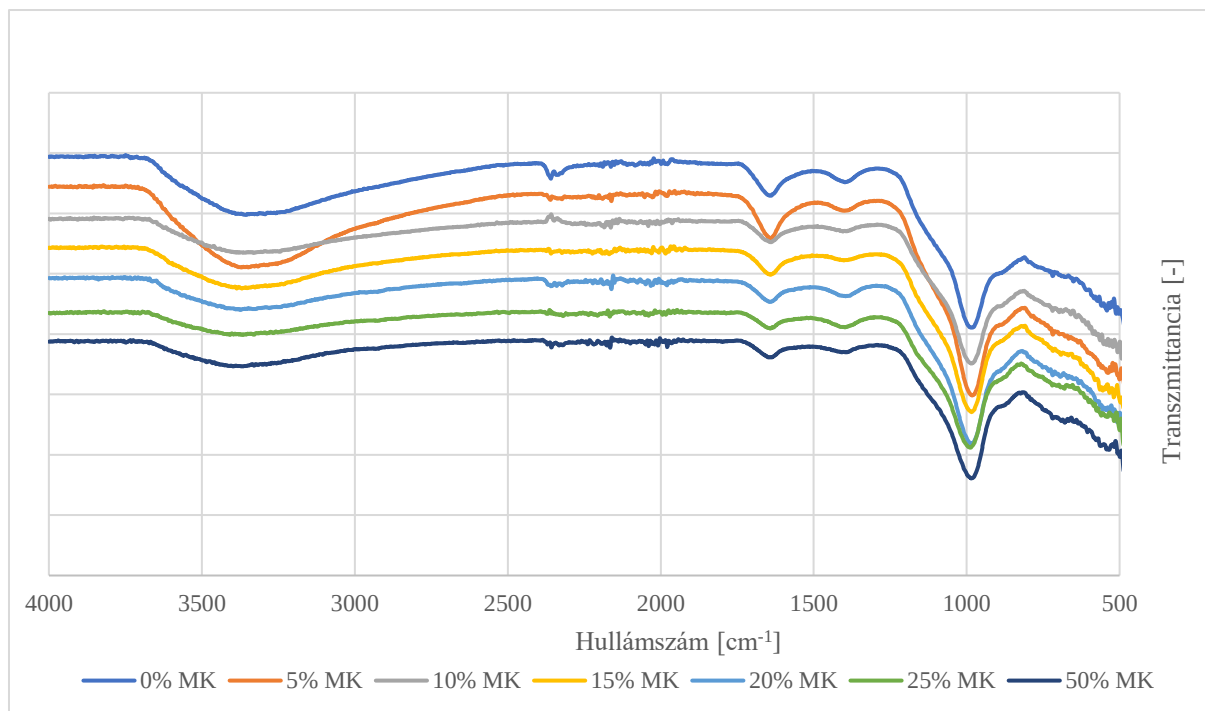
Nyomószilárdság vizsgálat közben a 10, 15, 25 és 50 m/m%-os próbatestek törése, a rendkívül magas nyomóerő következtében a betonhoz, valamint kőzetekhez hasonlóan hangos robbanással, és szétrepülő geopolimer szilánkokkal járt (17. ábra). 20 m/m% metakaolin tartalomnál elmaradt a robbanás, a próbatestek hosszmenti törést szenvedtek.



17. ábra Nyomószilárdság vizsgálat során tönkrement geopolimer próbatest maradványai

5.1.2 FT-IR mérési eredmények

A próbatestek Fourier transzformációs infravörös spektroszkópos vizsgálatával a metakaolin által előidézett szerkezeti változásokra, illetve a 20 m/m%-os próbatestek nem várt nyomószilárdság csökkenésére kerestem a választ. A 18. ábra a próbatestek FT-IR spektrumait ábrázolja. Az átláthatóság érdekében az egyes spektrumokat egymáshoz képest eltolva ábrázoltam a transzmittancia tengely mentén.



18. ábra Metakaolin tartalmú próbatestek FT-IR spektrumai

A porított próbatestek (ahogyan az alapanyagoknál is) $979\text{--}998\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományában jelentkező Si–O–Al, Si–O–Si kötések aszimmetrikus nyújtó rezgései a (geopolimerizációs folyamatot jelzik) voltak a legintenzívebbek. Jellegzetes továbbá a –OH csoportok nyújtása és deformációja 3410 cm^{-1} és 1622 cm^{-1} között, amely a felületen abszorbeált, pórusokban található víz jelenlétére utal. Ezeket a kötések az aktiváló oldat hozta létre, ugyanis az alapanyagok esetén nem voltak láthatók. Jól látszik, hogy a metakaolin tartalom növekedésével a 3410 cm^{-1} hullámszámnál található –OH csoportok rezgései veszítenek intenzitásukból. Fontos kiemelni még a karbonátok 1430 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő O–C–O kötéseinek nyújtó rezgéseit, amelyek a geopolimerek kötése során keletkeznek a légköri CO_2 -dal való reakció során, amennyiben a rendszer nagyobb mennyiségű, a reakcióban nem résztvevő Na-ot tartalmaz. A legjobb nyomószilárdság értékeket produkáló 10 és 15 m/m%-os próbatestekben ezen kötések intenzitása sokkal kisebb volt a többi próbatesthez képest, ami arra utal, hogy ezekben az esetekben a szilárd alkotók képesek az aktiváló oldatban rendelkezésre álló Na-ot a geopolimerizáció során hasznosítani (Catauro, et al., 2019; El Alouani, et al., 2019).

A metakaolin mentes próbatest esetén 2350 cm^{-1} hullámszám körül megfigyelhető –OH csúcs az 5, 10 és 15 m/m% metakaolin tartalmú geopolimereknél szinte teljesen eltűnik, majd a 20 m/m%-os keverék spektrumán ismét megjelenik, de ezen a kötés újra megjelenésén kívül

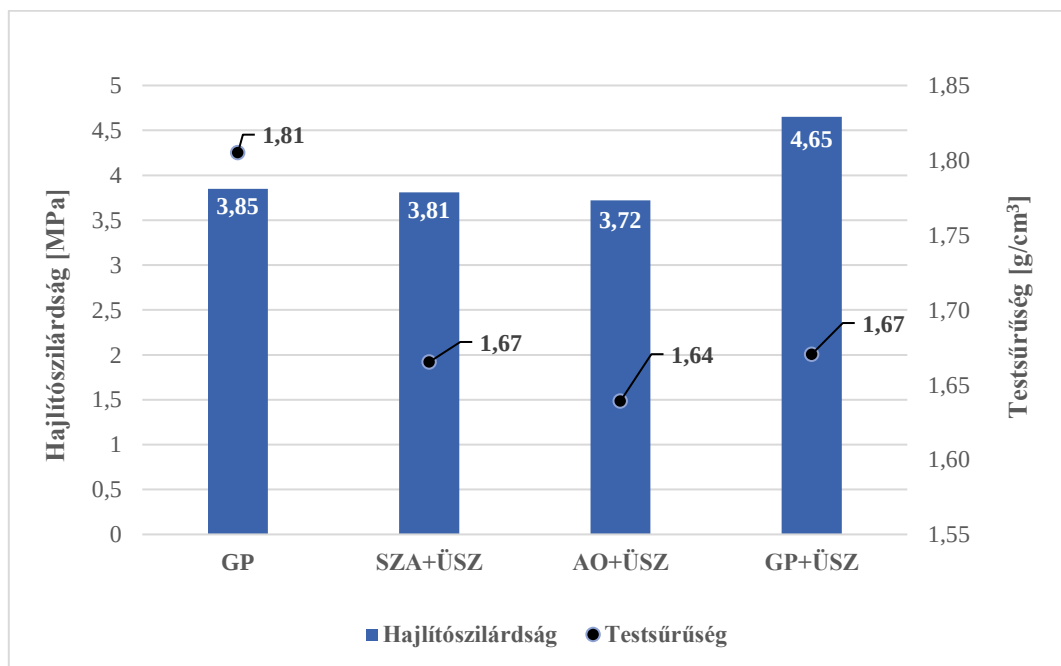
az FT-IR spektrumok alapján semmi nem indokolta a hirtelen nyomószilárdság csökkenést. Ezen jelenség okának felkutatására szeretnék a jövőben további méréseket végezni.

A geopolimerek szálerősítéséhez a 15 m/m%-os metakaolin tartalmat találtam a legoptimálisabb alapnak, a termékek remek nyomószilárdsága és megfelelő bedolgozhatósága miatt.

5.2 Szálerősített geopolimerek

5.2.1 Testsűrűség, hajlító-, és nyomószilárdság

A 2. kísérleti sorozatban az üvegszálakkal történő szálerősítés meglepő módon nem mindig idézett elő pozitív hajlítószilárdság változást. A szilárd anyagokhoz, valamint az aktiváló oldathoz adagolt üvegszálak esetén az eredmények kis mértékben ugyan, de csökkentek vagy stagnáltak a referencia keverékekhez képest. A kész geopolimer pasztához adagolt üvegszálak keverési módszere azonban sikeresnek bizonyult, a kezdeti 3,85 MPa hajlítószilárdság 4,65 MPa-ra nőtt, tehát nagyjából 1,2×-es javulást eredményezett. A hajlítószilárdságok és a testsűrűségek változását a 19. ábra szemlélteti.



19. ábra A szálerősített geopolimerek hajlítószilárdság-testsűrűség diagramja

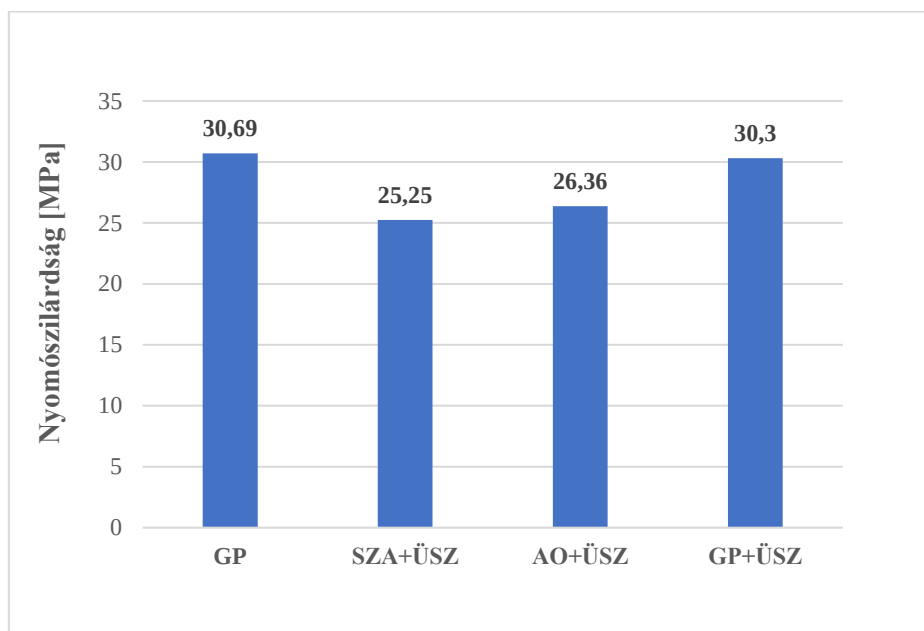
A testsűrűségek csökkenése közel azonos volt a három szálerősített minta esetén (megközelítőleg 8% a szálak nem tartalmazó próbatestekhez képest), mely a szakirodalmi

adatok alapján várható volt, ugyanis a szálerősített geopolimerekre jellemző a levegőbuborékok, pórusok képződése (Abbas, et al., 2022).

A nyomószilárdság eredmények mindhárom szálerősítési keverési technika esetén csökkentek, a legnagyobb csökkenés 17,7% volt a SZA + ÜSZ keverési mód esetén. A legsikeresebb eljárás ismét az üvegszálak geopolimer keverékhez adagolása volt, ebben az esetben az átlagos nyomószilárdság közel megegyezett a szálak nem tartalmazó próbatestekével.

A szálerősített geopolimerek nyomószilárdság vizsgálat során azt tapasztaltam, hogy a minták kisebb robbanás kíséretében darabokra törtek, vagyis az üvegszálak nem oszlatták el megfelelően a növekvő nyomást a próbatestek gyenge pontjainál.

A csökkenő nyomószilárdság értékeket a 20. ábra prezentálja.



20. ábra Szálerősített geopolimerek nyomószilárdság értékei

A 9. táblázatban látható hajlító-, és nyomószilárdság értékek relatív szórásai alapján a SZA + ÜSZ keverési eljárással készült geopolimerek nyújtották a legjobb teljesítményt statisztikai szempontból, tehát ezen próbatestek eredményei mutatták egymáshoz viszonyítva a legkiseb eltérést. A gyártási folyamatoknál a végtermékek konstans minősége, illetve a selejtek számának minimalizálása alapvető kritérium; így ezen keverés megbízható, stabil termékei adott esetben versenyképesek lehetnek nagyobb szilárdságú, de változó minőségű termékekkel szemben.

9. táblázat Szálerősített geopolimerek hajlító-, nyomószilárdság értékeinek relatív szórásai

	Hajlítószilárdság relatív szórása [-]	Nyomószilárdság relatív szórása [-]
GP	0,14	0,16
SZA + ÜSZ	0,04	0,11
AO + ÜSZ	0,09	0,12
GP + ÜSZ	0,24	0,12

A hajlítóvizsgálatkor kettétört próbatestek A és B jellel ellátott oldalai rendkívül változó nyomóerőt viseltek el a nyomószilárdság vizsgálat során, AO + ÜSZ, GP + ÜSZ geopolimerek esetén, a maximális nyomóerő különbség meghaladta a 10 kN-t. A legkisebb szórást a szilárd anyaghoz adagolt üvegszálakkal előállított próbatestek nyomóerő értékei produkálták.

Az üvegszálak, geopolimerek nyomószilárdságára, hajlítószilárdságára és testsűrűségére gyakorolt változó hatásairól több korábbi kutatás is beszámolt már. Alapvetően két jelenséggel magyarázhatjuk a fentiekben összefoglalt eredményeket. A szálerősített geopolimerek nyomószilárdságának növelésére a hosszabb üvegszálak (amilyeneket én is használtam) effektíven nem alkalmasak, erre a feladatra javasolt a rövidebb üvegszálak alkalmazása. Ugyanis, ha a szálak túlságosan hosszúak, vagy túl nagy arányban adagoljuk őket, akkor a keverés során, összezsugorodhatnak, amely az általam is tapasztalt pórusképződéshez vezet. Továbbá az üvegszálakra jellemző, hogy a megkötött próbatestek hosszanti tengelyét követik, és nem egyenletes mértékű az eloszlásuk a próbatesten belül (Abbas, et al., 2022). Ez az orientáció párhuzamba vonható a próbatestek két különböző felének nagymértékű nyomószilárdság eltéréseivel.

5.2.2 Optikai vizsgálat

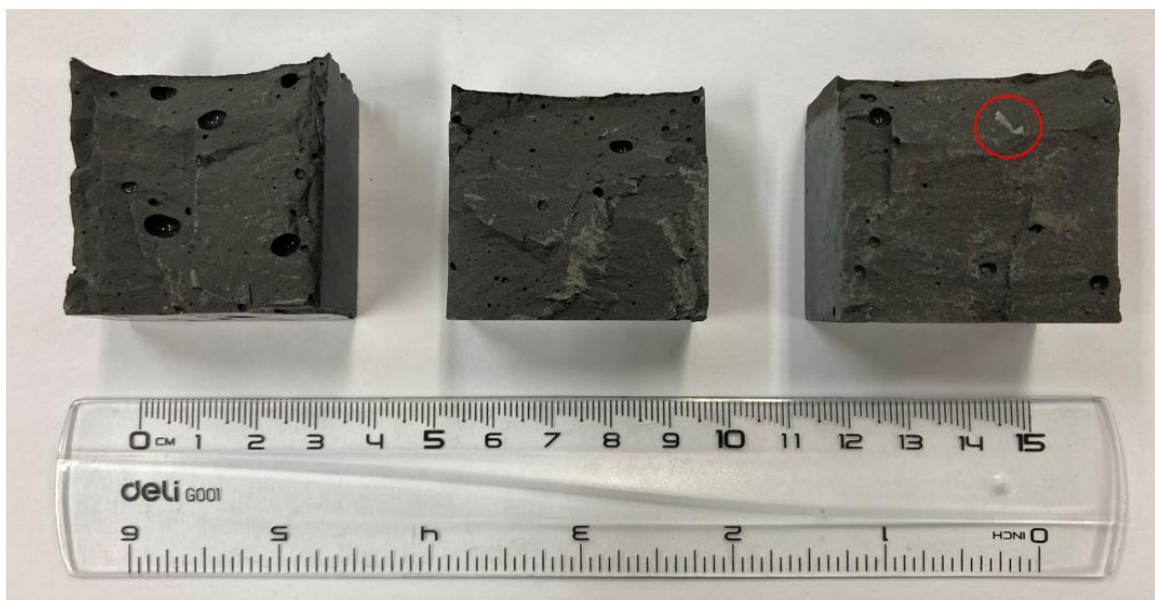
A szilárdságvizsgálatok során keletkezett szálerősített próbatestek törési felületeinek optikai vizsgálata is sok hasznos információval szolgált.

A fent bemutatott eredményekből, tapasztalatokból következik, hogy az üvegszálak nagy, eltérő mértékű pórusképződést idéztek elő, melyet a 21. ábra nagyszerűen szemléltet. A pórusok mérete több esetben is elérte az 5 mm-t (22. ábra) a szálerősített geopolimerek esetén, míg a szálak nem tartalmazó próbatesteken mindössze nagyjából 0,5 mm méretű pórusokat figyeltem meg. A jelenség nem csak a szilárdságra volt negatív hatással; a testsűrűség csökkenése is magyarázható a pórusképződéssel.



21. ábra Elterő keverési módszerekkel előállított geopolimereknél megfigyelhető, eltérő mértékű pórusképződés; a felső sorban az A oldal, az alsó sorban a B oldal

A próbatestek törési felületén az üvegszálak látszólag egyenletesen oszlottak el; szálátmérőjük a műszaki adatok alapján a μm -es tartományba sorolható, de ritkán előfordultak körülbelül 2-3 milliméter átmérőjű szálak is (az alábbi ábrán pirossal emeltem ki) (22. ábra).



22. ábra Szálerősített geopolimerek (balról jobbra: SZA + ÜSZ, AO + ÜSZ, GP + ÜSZ) változó, akár több milliméter nagyságú pórusai

6 Konklúzió

A mérési eredmények alapján a következő következtetések vonhatók le.

1. Az alapanyagok helyes előkészítése bármilyen gyártási, előállítási folyamat kulcsfontosságú lépése. A nyers tisztaújívárosi pernye 60 perces mechanikai aktiválása jelentősen megnövelte az anyag fajlagos felületét ($6071,4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$), és csökkentette átlagos szemcseméretét ($x_{50}=14,31 \text{ }\mu\text{m}$), ezzel a geopolimerek előállításához alkalmas alapanyaggá téve azt, növelve az alapanyag reaktivitását.
2. A metakaolin adagolás képes rendkívüli hatást gyakorolni a próbatestek nyomószilárdságára. A 15 m/m% metakaolint tartalmazó geopolimerek nyomószilárdsága 23,32 MPa volt, míg a referencia próbatesteké mindössze 4,12 MPa. 20 m/m%-os tartalom felett a nyomószilárdság eredmények csökkenése volt megfigyelhető. A növekvő metakaolin tartalom hatására egyre nehezebbé vált a geopolimer paszta bekeverése, végül 75%-os tartalomnál lehetetlenné vált. Ezek alapján az adagolás optimalizálása rendkívül fontos.
3. A metakaolin a testsűrűségek csökkenését idézte elő. A referencia geopolimerekhez képest az 50 m/m%-os próbatestek testsűrűsége közel 10%-kal csökkent ($1,738 \text{ g/cm}^3$ -ről $1,566 \text{ g/cm}^3$ -re), amely a levegőbuborékok, pórusok jelenlétével magyarázható.
4. Mindhárom vizsgált szálerősítési módszerrel lehetséges volt a geopolimer keverékek bedolgozása, homogenizálása, azonban jellemzően mindegyik próbatest szerkezetében felfedezhetőek voltak (eltérő mértékben) nagyobb méretű, akár 3-5 milliméteres pórusok. Emiatt a testsűrűség eredmények 8%-kal csökkentek.
5. A szálerősített geopolimerek esetén a homogenizált pasztához kevert üvegszálak módszere volt a legeredményesebb. Az így előállított próbatestek nyomószilárdság testsűrűség csökkenése volt a legkisebb mértékű, illetve a hajlítószilárdság vizsgálata során kizárólag ezen testek esetében tapasztaltam pozitív változást (21%-os növekedés).

7 Összefoglalás

TDK dolgozatomban tiszaujvárosi deponált erőműi pernye és metakaolin felhasználásával készült geopolimerek különböző szálerősítési módszereit mutattam be egy szisztematikus kísérletsorozat keretén belül, melyet a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet laboratóriumaiban végeztem el. Kísérleteimet, méréseimet egy szakirodalmi kutatási folyamat előzte meg. Korábbi, a témához kapcsolódó kutatások, tudományos cikkek alapján határoztam meg a geopolimerek előállításához szükséges paramétereket, valamint az általam megvizsgált szálerősítési keverési metódusokat.

A kísérletekhez szükséges próbatestek előállításához megvizsgáltam a rendelkezésemre álló alapanyagok alapvető tulajdonságait (halmazsűrűség, szemcsesűrűség, nedvességtartalom, izzítási veszteség, szemcseméret eloszlás), illetve a pernyét mechanikai aktiválásnak (60 perces őrlés laboratóriumi golyósmalomban) vettem alá. A metakaolin tartalmú geopolimerek próbatesteken nyomószilárdság, testsűrűség és FT-IR vizsgálatot végeztem, melyek eredményei alapján a 15 m/m%-os keverék bizonyult a szálerősítés optimális alapjának. Három eltérő szálerősítési keverési eljárással készült geopolimerek hajlító-, nyomószilárdság, testsűrűség vizsgálata után megállapítottam, hogy az üvegszálak akkor befolyásolták pozitívan a próbatestek tulajdonságait, amikor a homogenizált geopolimer pasztához lettek adagolva.

A jövőben szeretném vizsgálni a metakaolin tartalmú geopolimer keverékek folyási tulajdonságait, reológiáját, mely alkalmas a bedolgozhatóság modellezésére, továbbá pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálattal szeretnék betekintést nyerni a szálak és a geopolimer mátrix közötti kapcsolat részleteibe is. Emellett szeretném mérésekkel is igazolni a metakaolin adagolás hatására bekövetkező kötési idő-változást. Szívesen megvizsgálnám továbbá a hibrid üvegszálak (polipropilén és E-üveg) szálerősítési hatásait.

8 Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Prof. Dr. Mucsi Gábornak és Nagy Gáborné Ambrus Máriának segítségükért, útmutatásukért, illetve, hogy felkeltették érdeklődésemet a geopolimer kötőanyagok témája iránt. Szeretném továbbá megköszönni Dr. Debreczeni Ákosnak és Köteles Lászlónak (Bányászati és Geotechnikai Intézet) a szilárdságmérések elvégzésében nyújtott rengeteg segítséget, és Dr. Móricz Ferencnek (Ásvány és Földtani Intézet) a pernye XRF vizsgálatát. Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetnek, amiért méréseimhez minden szükséges berendezést a rendelkezésemre bocsátott, valamint minden alkalmazottjának türelmükért és kedvességükért.

9 Irodalomjegyzék

- Abbas, A.-G.N. és mtsai., 2022. A state-of-the-art review on fibre-reinforced geopolymer composites. *Construction and Building Materials*.
- Bai, T. és mtsai., 2020. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymer with glass fiber reinforcement and vibration preparation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 544. kötet, p. 120173.
- Borosnyói, A. & Szijártó, A., 2016. Metakaolin vizsgálata cement kiegészítő anyagként a k-érték elve szerint. *Építőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 68(2), p. 40–44.
- Catauro, M. és mtsai., 2019. Mechanical and thermal properties of fly ash-filled geopolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 3267–3276.
- Davidovits, J., 2017. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8(3), pp. 335-349.
- El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M. & Taibi, M., 2019. Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Chemistry*.
- Faitli, J. és mtsai., 2017. *Mechanikai eljárástechnikai praktikum*. Miskolci Egyetem: Miskolci Egyetemi Kiadó.
- Farhan, K. Z., Johari, M. A. M. & Demirboğa, R., 2021. Impact of fiber reinforcements on properties of geopolymer composites: A review. *Journal of Building Engineering*, p. 102628.
- Galbács, G., 2010. *Kvantitatív és kvalitatív spektroszkópia módszerek*. Szeged, Szegedi Tudományegyetem.
- Haddaji, Y. és mtsai., 2022. Microstructure and flexural performances of glass fibers reinforced phosphate sludge based geopolymers at elevated temperatures. *Case Studies in Construction Materials*, 16. kötet, p. e00928.
- Jeyageetha, J. C. & Kumar, P. S., 2016. Study of SEM/EDXS and FTIR for Fly Ash to Determine the Chemical Changes of Ash in Marine Environment. *International Journal of Science and Research*, pp. 1688-1691.
- Juhász, A. Z. & Opoczky, L., 2003. Mechanokémia és agglomeráció. *Építőanyag*, pp. 86-89.
- Korniejenko, K., Frączek, E., Pytlak, E. & Adamski, M., 2016. Mechanical properties of geopolymer composites reinforced. *Procedia Engineering*, p. 388 – 393 .
- Krishna, R. és mtsai., 2021. A review on developments of environmentally friendly geopolymer. *Materialia*.
- Lázár, K., 2016. Az üvegszál, mint textilipari nyersanyag. *MAGYAR TEXTILTECHNIKA*, pp. 24-28.
- Li, G. és mtsai., 2020. Effect of phosphoric acid content on the microstructure and compressive strength of phosphoric acid-based metakaolin geopolymers. *Heliyon*.

- Mlinárik, L. & Kopeckó, K., 2011. *Mérnökgeológia-Kőzetmechanika*. hely nélk., ismeretlen szerző, pp. 357-362.
- Mucsi, G., 2016. Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review. *Journal of Silicate Based and Composite Materials*, pp. 56-59.
- Mucsi, G. és mtsai., 2014. *Erőművi pernye komplex hasznosítása*, Miskolc: Milgrossa Kft..
- Mucsi, G., Csőke, B. & Molnár, Z., 2012. Alkáli aktivált pernyealapú kötőanyag vizsgálata. *Hulladék Online*, 3(1).
- Mucsi, G. és mtsai., 2015. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 50-58.
- Natali, A., Manzi, S. & Bignozzi, M. C., 2011. Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix. *Procedia Engineering*, pp. 1124-1131.
- Nath, S. & Kumar, S., 2019. Reaction kinetics of fly ash geopolymerization: Role of particle size controlled by using ball mill. *Advanced Powder Technology*, pp. 1079-1088.
- Nergis, B. D. D., Abdullah, M. M. A. B., Vitureanu, P. & Tahir, M. F. M., 2018. *Geopolymers and Their Uses: Review*. hely nélk., ismeretlen szerző, p. 1.7.
- Ranjbar, N. & Zhang, M., 2020. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. *Cement and Concrete Composites*.
- Szabó, R., Dolgos, F., Debreczeni, Á. & Mucsi, G., 2022. Characterization of mechanically activated fly ash-based lightweight geopolymer composite prepared with ultrahigh expanded perlite content. *Ceramics International*, pp. 4261-4269.
- Zhihao, S., Liang, G., Zuhua, Z. & Ping, D., 2019. Influence of different fibers on properties of thermal insulation composites based on geopolymer blended with glazed hollow bead. *Construction and Building Materials*, 203. kötet, pp. 525-540.