

LIGNITTÍPUSÚ, PERNYEALAPÚ GEOPOLIMER HABOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TULAJDONSÁGAI

SZABÓ ROLAND¹–MUCSI GÁBOR²

ABSZTRAKT: A széntüzelésű erőművekben nagy mennyiségben keletkező erőműi pernye és salak hasznosítása jelenleg nem, vagy csak kis mértékben megoldott, jelentős részük a zagytározókba kerül lerakásra. A geopolimerek olyan újfajta szervesetlen anyagok, amelyek előállításához különféle alumino-szilikát tartalmú nyersanyagok használhatók. Ezek a szervesetlen polimerek kiváló fizikai, mechanikai és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Habosítással ún. geopolimer habok állíthatók elő, amelyek hő és hangszigetelő anyagként egyaránt hasznosíthatók.

Jelen tanulmány egy magyarországi lignittüzelésből származó erőműi pernye geopolimer habként való hasznosítására fókuszál.

Az alapanyag főbb fizikai tulajdonságainak (nedvességtartalom, szemcseméret-eloszlás, fajlagos felület [SSA], szemcsesűrűség) meghatározása után a geopolimer hab előállítási körülményeit vizsgáltuk. A pernye alkáli lúgos oldattal való aktiválása és a hozzáadott habosítószer (alumínium por) a geopolimer hab szintéziséhez vezetett. A vizsgálatok során a habosítószer mennyiségét változtatva tanulmányoztuk a geopolimer habok nyomószilárdságában, testsűrűségében, pórusméretében, porozitásában bekövetkező változásokat, valamint a pernye őrlésének (mechanikai aktiválásának) a geopolimer hab tulajdonságaira gyakorolt hatását.

Az alumínium por adagolásával jelentősen lecsökkent a próbatestek testsűrűsége. A vizsgálati eredmények alapján $1,39 \text{ g/cm}^3$ értékről kiindulva a legkisebb testsűrűségű geopolimer habok $0,35 \text{ g/cm}^3$ -rel rendelkeztek, míg nyomószilárdságuk $0,36 \text{ MPa}$ -t ért el. A pernye őrlése befolyásolta a geopolimer hab szilárdságát és testsűrűségét is.

Kulcsszavak: erőműi pernye, mechanikai aktiválás, alumínium por, geopolimer hab

BEVEZETÉS

A geopolimerek amorf alumino-szilikát tartalmú nyersanyagok lúgos közegben (NaOH, KOH oldatban) való oldásával állíthatóak elő, amely során a nyersanyagból kioldott Al és Si tartalmú vegyületek térhálós szerkezetet hoznak létre. A geopolimerek előállíthatók szobahőmérsékleten, illetve magasabb hőmérsékleten (30–

¹ Szabó Roland
PhD-hallgató
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
ejtszabor@uni-miskolc.hu

² Dr. Mucsi Gábor
egyetemi docens
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
ejtmucsi@uni-miskolc.hu

100 °C) is. Az előállításukhoz ásványi nyersanyagok (pl. agyagásványok, vulkanikus kőzetek) ipari hulladékok (pl. erőműi pernye, kohászati salak, vörösiszap) és kalcinált agyagásványok (metakaolin) egyaránt felhasználhatók [1, 2, 3, 4, 5], amelyek alkáli aktiválásával és a geopolimer paszta fizikai vagy kémiai habosításával szeretlen habok, úgynevezett geopolimer habok állíthatók elő.

A habszerkezet kialakításához számos habosítószer használható, úgymint hidrogén-peroxid (H_2O_2) [1, 6, 10] vagy alumíniumpor (kémiai habosítás) [7, 8, 9, 10]. Az alumíniumpor és a lúgos aktiváló szer (NaOH oldat) közötti reakció gyors lejátszódó, nagy hőfejlődéssel járó (exoterm) folyamat. A reakció során hidrogéngáz keletkezik (1. reakcióegyenlet), amely a geopolimer paszta habosodását okozza [7].



Ezzel szemben a H_2O_2 termodinamikailag instabil vegyület, mely könnyen bomlik. Bomlása során víz és oxigén gáz keletkezik (2. reakcióegyenlet), és ez utóbbi játszik szerepet a paszta habosításában [1].



Ezek mellett a kerámiaiparban használt habosítási eljáráshoz hasonlóan is létrehozható porózus szerkezet, amely kialakulását a geopolimer pasztába bevitt nagy mennyiségű levegő segítségével éri el (fizikai habosítás). Ebben az esetben a habszerkezet stabilizálására (a kerámiaipari technológiával ellentétben) nincs szükség vízdoldható szerves monomerek (pl. detergensok, gyantaszappok, illetve hidrolizált fehérjék) vagy más stabilizáló/gélesítő adalékanyagok alkalmazására, mivel a geopolimerizációs folyamatok során a gélképződés gyorsan lejátszódik stabil szerkezetű habot hozva létre [11].

A geopolimer habok a felhasznált alapanyagoktól függően igen változatos fizikai-kémiai, és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, úgymint alacsony test-sűrűség (290–800 kg/m^3), relatíve magas szilárdság (0,5–10 MPa), tűz- és kémiai ellenállóság, emellett jó hőszigetelő tulajdonság ($\lambda = 0,03\text{--}0,39\text{ W/m K}$) is jellemzi [6, 7, 8, 9].

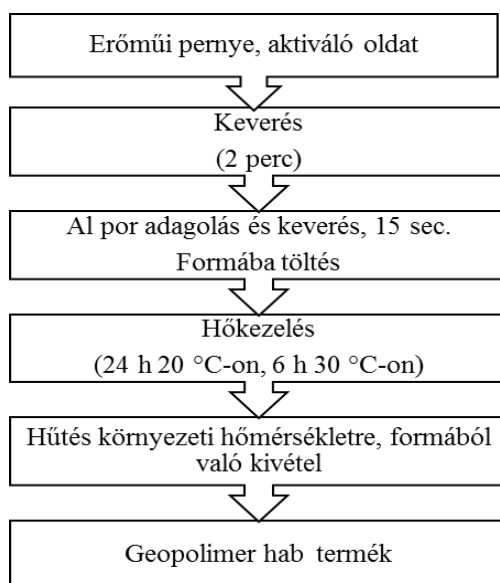
1. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A geopolimer habok előállításához a Visontán található Mátrai Erőműben keletkezett, lignittüzelésből származó pernyét használtunk, mint fő komponens. A vizsgálatok során először az alapanyag főbb tulajdonságait határoztuk meg, úgymint nedvességtartalom, szemcseméret-eloszlás, fajlagos felület, szemcsesűrűség. A pernye nedvességtartalmát (0,27%) 105 °C-on tömegállandóságig történő szárítással határoztuk meg. A pernye különböző időtartamú (10; 20; 30; 60; 120 perc) őrlését (mechanikai aktiválását) laboratóriumi golyósmalomban ($\varnothing 305 \times 305\text{ mm}$) végeztük. A kiindulási (nyers) pernye és az őrlemények szemcseméret-eloszlását és fajlagos felületét Horiba LA950-V2 típusú lézeres szemcsenagyság-elemző berende-

zéssel vizsgáltuk. A nyers pernye nevezetes szemcseméretei a következők voltak: $x_{10} = 10,77 \mu\text{m}$; $x_{50} = 52,04 \mu\text{m}$; $x_{80} = 119,32 \mu\text{m}$, míg a fajlagos felülete, $\text{SSA} = 1152,07 \text{ cm}^2/\text{g}$. A habosítószerként használt alumínium por 99,5% tisztasága mellett 7–15 μm közötti leggyakoribb szemcseméret tartománnyal rendelkezett.

2. KÍSÉRLETEK

A geopolimer hab előállításának folyamatát az 1. ábra mutatja. Első lépésként a pernyét különböző ideig őröltük. Aktiváló oldatként 8 M-os NaOH oldat és Na-vízüveg (Betol SB) keverékét használtuk. A geopolimer paszta aktiváló oldat/pernye aránya (L/S arány) 0,82 volt. A habosításra használt alumíniumport különböző mennyiségben (a pernye tömegére vonatkoztatva 0,5; 1 és 2%-ban) adagoltuk a geopolimer pasztához. A geopolimer hőkezelése 1 napos környezeti hőmérsékletű érlelési időszak után további 6 órán keresztül 30 °C-on történt. Szilárdságvizsgálathoz keverékeként három próbatestet készítettünk. Egytengelyű nyomószilárdság-mérést hét napos korban végeztük, az így kapott értékeket átlagoltuk. Ezen kívül vizsgáltuk a geopolimer habok testsűrűségét, és porozitását egyaránt.



1. ábra: Geopolimer hab gyártási technológia

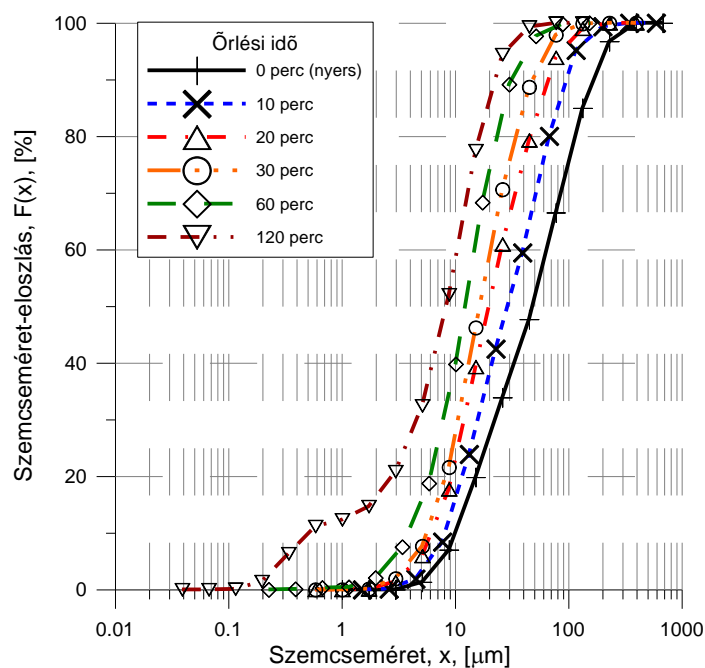
3. EREDMÉNYEK

3.1. Őrlés hatása a pernye finomságára

A laboratóriumi golyósmalomban előállított pernye őrlemények és a kiindulási pernye szemcseméret-eloszlását a 2. ábra, míg a nevezetes szemcseméreteit és fajlagos felület értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat
Nyers pernye és pernyeőrlemények nevezetes szemcseméretei és fajlagos felülete

Anyagtulajdonságok	Pernyeőrlési idő					
	0 perc (nyers)	10 perc	20 perc	30 perc	60 perc	120 perc
x_{10} (μm)	10,28	8,42	6,50	5,82	3,97	0,47
x_{50} (μm)	48,43	29,56	19,53	16,39	12,29	8,40
x_{80} (μm)	112,92	68,14	45,87	33,74	22,57	16,13
Fajlagos felület (cm^2/g)	1140,92	1417,92	1930,27	2056,53	5425,55	12228,81



2. ábra: Pernyeőrlemények szemcseméret-eloszlása

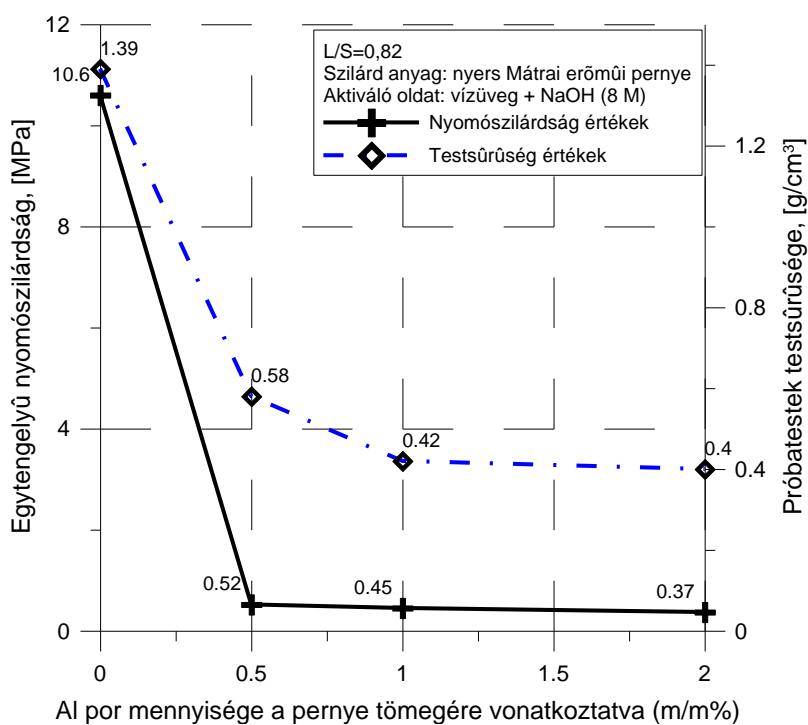
A kiindulási pernye 50%-os szemcsemérete (x_{50}) 48,43 μm -ről 120 perc őrlés után 8,4 μm -re csökkent, ami jelentős fajlagos felületnövekedést eredményezett, 1140,92 cm^2/g -ról 12228,81 cm^2/g értékre változott.

3.2. Habosítószer adagolásának hatása

Szilárdság, testsűrűség

A 3. ábrán látható a geopolimer habok nyomószilárdságának és testsűrűségének alakulása az alumíniumpor-adagolás függvényében. Az ábra alapján megállapítható,

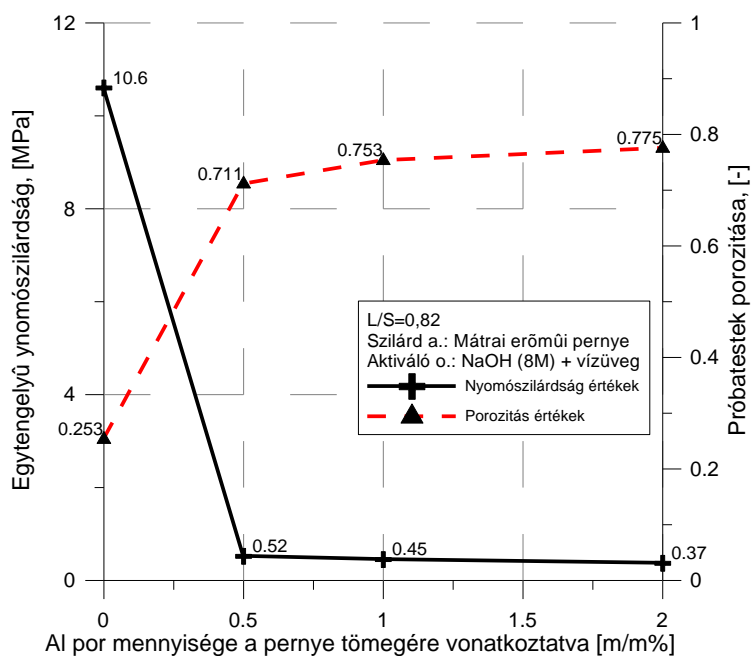
hogy nagyobb habosítószer-tartalom alacsonyabb szilárdságot és testsűrűséget eredményezett. A geopolimer pasztához adott Al-por (már 0,5% adagolás esetén is) a testsűrűség-változás mellett, drasztikus szilárdság-csökkenést is okozott. A hab szilárdsága 10,6 MPa-ról 0,52 MPa-ra csökkent, míg testsűrűsége 1,39 g/cm³-ről 0,58 g/cm³-re redukálódott. A legalacsonyabb szilárdsággal (átlagosan 0,37 MPa) és legkisebb testsűrűséggel (0,4 g/cm³) rendelkező geopolimer habokat 2% Al-por adagolással értünk el. Ugyanakkor hasonló testsűrűségű (0,42 g/cm³), de nagyobb nyomószilárdságú (0,45MPa) hab állítható elő kevesebb Al-por (1%) hozzáadásával is.



3. ábra: Al-por adagolás hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és testsűrűségére

Porozitás

A porozitás értékeket (4. ábra) megvizsgálva megfigyelhető, hogy a habosítószer mennyiségének növelésével a geopolimer habok porozitása megváltozott. A kezdeti porozitás (0,25) már 0,5% Al-por hozzáadása mellett is jelentősen megnőtt (0,71), míg 2% habosítószer adagolásnál ez az érték 0,77-ot is elérte. A 4. ábrán feltüntetett nyomószilárdság értékek és a hab porozitása (illetve testsűrűsége) között korreláció figyelhető meg, a magasabb porozitás érték alacsonyabb nyomószilárdságot eredményezett.



4. ábra: Geopolimer hab nyomószilárdságának és porozitásának változása az Al-por adagolás függvényében

Ha az 5. ábrán látható geopolimer hab pórusszerkezetét megvizsgáljuk, látható, hogy a kialakult pórusok igen eltérő méretekkkel rendelkeznek, néhány tized mm-es pórusok mellett nagyméretűek (4-5 mm-es) is keletkeztek. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a nagyobb pórusokat körülvevő pórusfal is jelentős pórustartalommal rendelkezik.

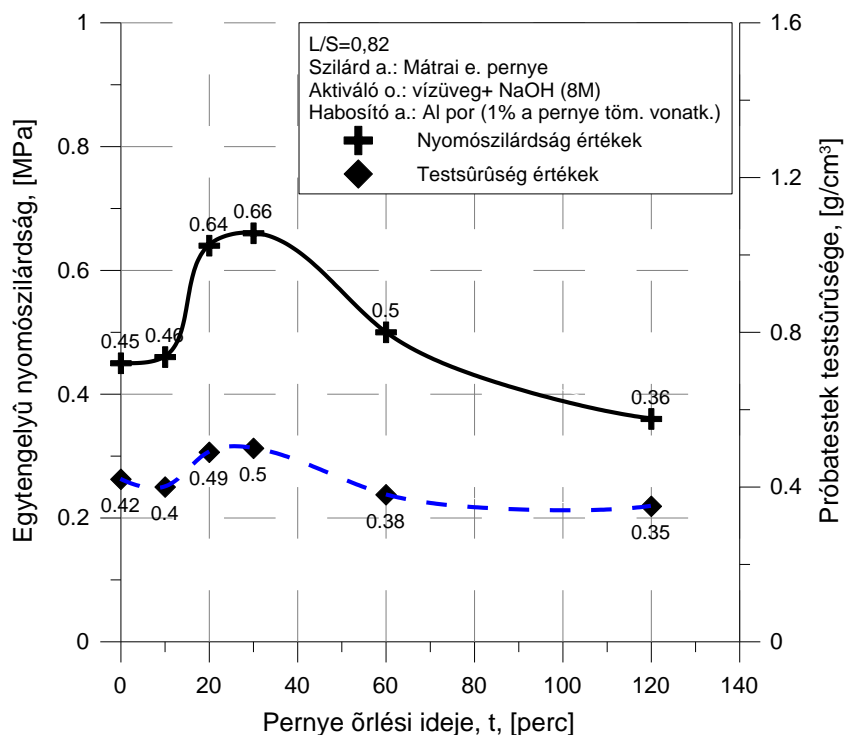


5. ábra: Geopolimer habtermék 1% Al-por habosítószer adagolás esetén

3.3. A pernye őrlésének hatása a geopolimer hab tulajdonságaira

Nyomószilárdság, testsűrűség

A különböző finomságú pernyeőrleményekből 1% Al-por adagolás mellett készült geopolimer habok nyomószilárdság és testsűrűség-változását a 6. ábra szemlélteti. A testsűrűség és szilárdságértékek jól korrelálnak egymással. Alacsonyabb testsűrűség kisebb szilárdságot eredményezett. A szilárdságértékek 0,36–0,66 MPa, míg a testsűrűségek 0,35–0,5 g/cm³ között változtak. A legnagyobb szilárdságot (0,66 MPa) a 30 perces őrleményből készített geopolimer haboknál értünk el. A pernye fajlagos felülete ebben az esetben 2056,53 cm²/g volt. A legkisebb nyomószilárdsága (átlagosan 0,36 MPa) és legkisebb testsűrűsége (0,35 g/cm³) a 120 perces pernyeőrleményből (melynek fajlagos felülete SSA = 12228,81 cm²/g) készült geopolimer haboknak volt.

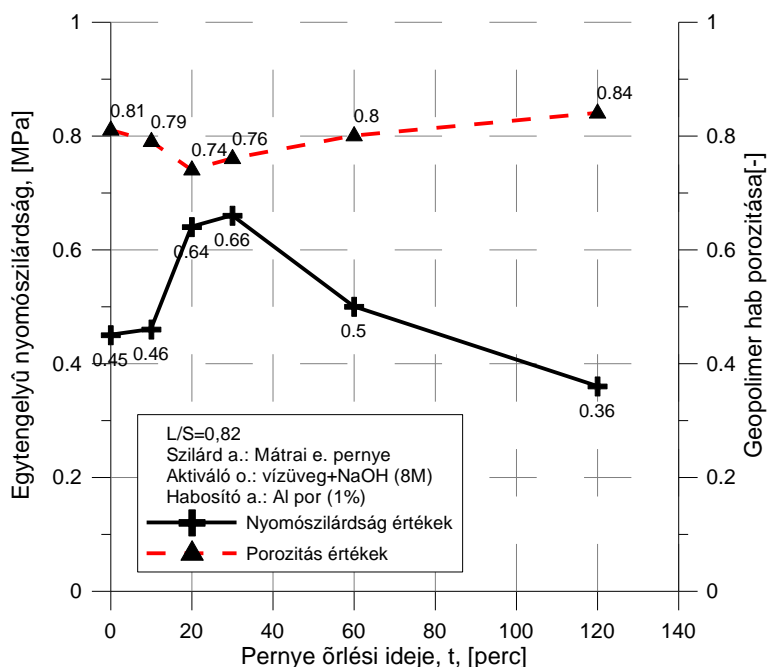


6. ábra: A pernye őrlésének hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és testsűrűségére

Korábbi tanulmányainkban [12, 13] is hasonló jelenséget tapasztaltunk az őrlési idő (pernyefinomság) és geopolimer szilárdság közötti összefüggésre, azaz egy bizonyos pontig pozitív hatást gyakorol a növekvő fajlagos felület az egytengelyű nyomószilárdságra, egy maximum elérése után azonban visszaesik a próbatest mechanikai stabilitása.

Porozitás

A pernye őrlési finomságának a geopolimer hab porozítására és nyomószilárdságára gyakorolt hatását a 7. ábra mutatja. Az ábra alapján elmondható, hogy a habok jelentős porozítással rendelkeztek, mely értékek a geopolimer habok szilárdságára is jelentős hatással voltak. Minél nagyobb volt a habok porozítása, annál kisebb nyomószilárdsággal rendelkeztek. A legnagyobb porozítása a 120 perces őrlémenyből készült geopolimer habnak volt (0,84), míg a nyomószilárdság ebben az esetben volt a legalacsonyabb (0,36 MPa), amely közel megegyezik a jelenleg piacon lévő ásványi eredetű homlokzati hőszigetelő panelek azonos jellemzőjével.



7. ábra: A pernye őrlésének hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és porozítására

4. KONKLÚZIÓ

A vizsgálati eredmények alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

- A lignittüzelésből származó erőműi pernye alkalmas geopolimer hab előállítására.
- Az alkalmazott habosító szer (Al-por) mennyisége jelentősen befolyásolta a habtermék tulajdonságait (nyomószilárdság, testsűrűség, porozitás). A habosító szer mennyiségének növelésével csökkent a geopolimer hab nyomószilárdsága és testsűrűsége, melyet a megnövekedett pórustartalom okozott.

- Kis mennyiségű Al-por (a pernye tömegére vonatkoztatva 0,5%) is jelentős szilárdság és testsűrűség csökkenést eredményezett. Ebben az esetben a nyomószilárdság 10,6 MPa-ról 0,52 MPa-ra, míg a testsűrűség 1,39 g/cm³-ről 0,58 g/cm³-re csökkent.
- A pernye finomsága csak kismértékben befolyásolta a keletkezett hab tulajdonságait, elsősorban a porozitását és ezáltal a testsűrűségét. A habok porozitása 0,74–0,84 között változott.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki dr. Debreczeni Ákosnak és Köteles Lászlónak (Bányászati és Geotechnikai Intézet) az egytengelyű nyomószilárdsági mérések biztosításában és elvégzésében nyújtott segítségért.

A tanulmány/kutatómunka a *Fenntartható Nyersanyag-gazdálkodási Tematikus Hálózat – RING 2017* című, EFOP-3.6.2-16-2017-00010 jelű projekt részeként a Szechenyi2020 program keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Továbbá a kutatás részben kapcsolódik a Magyar Tudományos Akadémia által támogatott Bolyai János Kutatási Ösztöndíjnak.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] V. VAOU–D. PANIAS: Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Miner Eng.*, 23 (14) (2010), 1146–1151.
- [2] J. DAVIDOVITS: Geopolymer chemistry and application. Published by: *Institut Geopolimère 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin France*, 2011, 283, 286.
- [3] J. DAVIDOVITS: Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Mater. Educ.*, 1994, 16, 91–139.
- [4] G. MUCSI–J. LAKATOS–Z. MOLNÁR–R. SZABÓ: Development of geopolymer using industrial waste materials. *The 9th International Conference Environmental engineering*, 22–23 May 2014, Vilnius, Lithuania.
- [5] K. KOMINTSAS–D. ZAHARAKI: Geopolymerisation: A review and prospects for the mineral industry. *Mineral Engineering*, 20 (2007), 1261–1277.
- [6] Z. ABDOLLAHNEJAD–F. PACHECO-TORGAL–T. FÉLIX–W. TAHRI–J. BARROSO AGUIAR: Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. *Construction and Building Materials*, Volume 80, 1 April 2015, Pages 18–30.
- [7] P. HLAVÁČEK–V. ŠMILAUER–F. ŠKVÁRA–L. KOPECKÝ–R. ŠULC: Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, Issue 2 (2015), 703–709.

-
- [8] W. D. A. RICKARD–A. VAN RIESSEN: Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire. *Cement and Concrete Composites*, 48 (2014), 75–82.
- [9] J. G. SANJAYAN–A. NAZARI–L. CHEN–G. H. NGUYEN: Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer. *Construction and Building Materials*, 79 (2015), 236–244.
- [10] V. DUCMAN–L. KORAT: Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents. *Materials characterization*, 113 (2016), 207–213.
- [11] M. S. CILLA–P. COLOMBO–M. R. MORELLI: Geopolymer foams by gel-casting. *Ceramics International*, 40 (2014), 5723–5730.
- [12] F. MÁDAI–F. KRISTÁLY–G. MUCSI: Microstructure, Mineralogy And Physical Properties Of Ground Fly Ash Based Geopolymers. *Ceramics-Silikaty*, 59 (1), 70–79. (2015)
- [13] G. MUCSI–Z. MOLNÁR–S. KUMAR: Geopolymerisation of Mechanically Activated Lignite and Brown Coal Fly Ash. *Acta Physica Polonica*, 2014, A 126, 994–998. International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. Kraków; Trnava, Lengyelország: 2014. 06. 22–2014. 06. 26.