



Kovács Anna

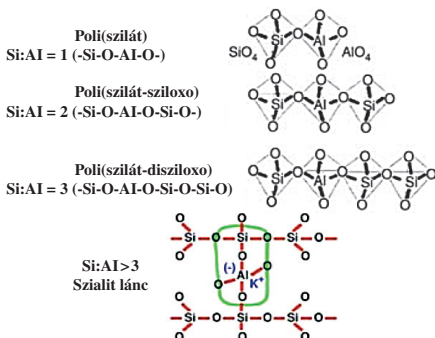
Pécsi SZC Pollack Mihály Szakgimnáziuma, Szakközépiskolája és Kollégiuma

Geopolimerek – minőség és fenntarthatóság

Három középiskolás diákkal geopolimer-projektünkkel maximális anyagi támogatást nyertünk az „Út a tudományhoz” pályázaton 2017-ben. Eredményeinkkel 2018-ban dicséretben részesültünk az Innovációs Pályázaton. Úgy gondolom, a cikk tanárkollégáimnak is, diákoknak is felhívja a figyelmet a kutatási pályázati lehetőségekre, és mi is örülnénk, ha munkánkat, iskolánkat minél szélesebb körben megismernék. A téma aktualitása a környezetvédelem multidiszciplináris megközelítése.

Szabó Kornélia
tanár

A geopolimerek új típusú, szervesetlen polimer szerkezetű amorf anyagok, mesterséges kőzetek. A geopolimerek térhálós alumino-szilikát-hálózatok (1. ábra), a szerkezetben töltést kiegyenlítő alkáliforrásokkal. A $(\text{SiO}_4)^{4-}$ és $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraéderek váltakozó összekapcsolódásából kialakul a szialát- (szilícium-oxo-aluminát) háló, mert a tetraéderek minden oxigénatomot közössé tesznek.



1. ábra. Geopolimer-szerkezet

A geopolimerek kedvező tulajdonságaik révén számos szerkezeti anyagot tudnának helyettesíteni a jövőben. Szervesetlen polimerekbe építve biztonságosan és hosszú távon tárolhatók radioaktív hulladékok. Egy magyar cég több radioaktív hulladék-típus tárolására fejlesztett geopolimer anyagokat, ezek közül néhány előzetes tesztelése már folyik a Paksi Atomerőmű Zrt.-ben. A geopolimerek egyedülálló tulajdonságai: tűz- és hőálló, alig zsugorodnak,

kis sűrűségűek, könnyen formába önthetőek, körülbelül szobahőn kötnek, valamint alacsony az üvegházhatású gázemissziójuk. Ouluban 2012-től végeznek intenzív geopolimer-kutatásokat: a kutatók szerint a környezetvédelmi szempontból legjobb, hatékony építő-kötőanyagot sikerült megtalálniuk.¹

A környezetvédelmi előnyhöz hozzájárul, hogy a geopolimerek szintéziséhez alapanyagul szolgálhatnak a különböző agyagok, szilikáttartalmú hulladékok, amelyek lehetnek: bányászati meddő, erőművi hulladékok, kohászati salakok és vörösiszap.

A geopolimerizáció exoterm folyamat, amelynek mechanizmusa még nem ismert pontosan. A geopolimerek előállítása több lépéses folyamat. Az első lépésben összekeverik az alumínium-szilikát port és a lúgodlatot. Ezt követi a töltőanyag és/vagy hulladék hozzáadása. Végül alapos homogenizálás után a kapott massa formába önthető. Bekeverés után 1-2 óra elteltével alak tartóvá válik. Végül szilárdsága meghaladja a cementét.

A geopolimer-előállítási technológia legfontosabb gazdasági előnye, hogy alacsony energiát igényel, és CO_2 -kibocsátása 10–20%-a a közönséges cementgyártásának.

Saját minták

Mi is geopolimerek előállítását céloztuk meg a térségünkben keletkező környezetterhelő anyagokból. A beremendi Duna-Dráva Cementtől kaptuk a szükséges, széntüzelésből származó pernyét Visontáról,

töltőanyagként pedig a pécsi Pannon Hőerőmű Zrt. biomassza-tüzeléséből keletkező anyagokat használtuk („biomassza 1” tüzelésből származó szalmapernye; „biomassza 2” tüzelésből származó kevert pernye; salak). Célunk tehát az volt, hogy ezekből az anyagokból kiindulva, a technológia kikísérletezésével, meghatározott geometriájú szilárd mintát gyártsunk.

Alapanyag-vizsgálatok

Először megvizsgáltuk a kiindulási anyagokat.

Nedvességtartalom-mérés

A nedvességtartalmat 105 °C súlyállandóságig történő szárítással, analitikai mérlegen történő visszaméréssel határoztuk meg. Három párhuzamos vizsgálatot végeztünk, az átlagokat ábrázoltuk grafikonon. A biomassza 1 és 2 pernye közötti különbség az, hogy az 1-es csak szalmatüzelésű kazánból, míg a 2-es vegyes tüzelésűből származik, és tartalmaz mezőgazdasági hulladékot, fás szárúakat is. A szénpernye, valamint a biomassza 2 pernye nedvességtartalma elenyészőnek bizonyult. A biomassza 1 pernye esetén mért 0,5% körüli nedvességtartalmat sem tartottuk relevánsnak, ezen alapanyagokat szárítás nélkül használtuk, ugyanis a folyamat során a nem szükséges vizek kilépnek. Méréseink szerint a salak nedvességtartalma kiugró, 25% feletti, és nem túl homogén, amit nagy szóráserőreink is mutattak. Kiderült, hogy a visszahűtésnél vízzel fröcskölnek a salakot az erőműben a folyamatok végén. Ezeknél a mintáknál a továbbiakban szárítást kell alkalmazni, ezenkívül az üveges részeket leválogattuk, mert öröklhetetlenek voltak.

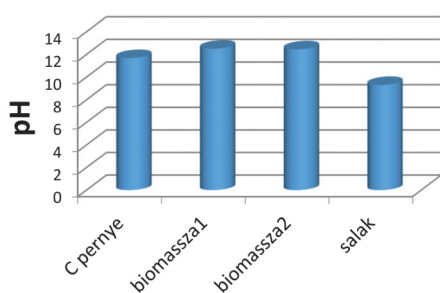
pH-mérés

A geopolimerek gyártása erősen lúgos közegben történik. Kiindulási anyagaink vizes oldatának pH-méréséhez 10,00–10,00

¹ <http://www oulu.fi/university/node/41799>



grammot mértünk ki táramérlegen, és 90 ml desztillált vízzel töltöttük fel a szilárd anyagokat. Fél órán keresztül mágneses keveréssel biztosítottuk az anyagok kioldódását, ultrahangfürdőbe helyeztük, majd vákuumszűrtük őket. A pH-méréshez pH = 7 és pH = 10 pufferoldatokkal kalibrált digitális HANNA HI2202 típusú pH-mérőt használtunk. Oldataink pH-értékénél vártuk a lúgos kémhatást, azonban szembesültünk vele, hogy az összes kiindulási anyagunk nem kicsit, hanem nagyon lúgos. A beágyazásra váró, biomassza-tüzelésből származó pernye pH-ja elérte a 12,5-et, míg a legkevésbé lúgosnak a salakot találtuk. A vázat adó szénpernye pH-ja is igen magas, 11 felettinek bizonyult (2. ábra).



2. ábra. A pH-mérés eredményei alapanyagaink esetén

Vezetőképesség-mérés

Konduktometriás mérési módszerrel nagy pontossággal megállapíthatjuk egy oldatban található összes ion mennyiségét. Az előzetesen pH-méréshez elkészített 10 tömeg%-os mintaoldatok vezetőképességét is mértük. A méréseket HANNA digitális vezetőképességmérővel HI2020 (cserélhető szondával) végeztük. A két biomasszapernye esetében kiemelkedően magas vezetőképességeket mértünk, míg salak és szénpernye esetében nagyságrenddel kisebb értékek adódtak. A vezetőképességet erősen befolyásolja a magas hidroxidiontartalom, de egy az egyben ennek nem tulajdonítható az extrém érték, hiszen 12,5 körüli pH-értékek esetén a szalmatüzelés így is 5-ször akkora vezetőképességet mutatott, mint a vegyes tüzelés. A legyártott geopolimer kioldódásvizsgálatánál ez fontos paraméter lehet.

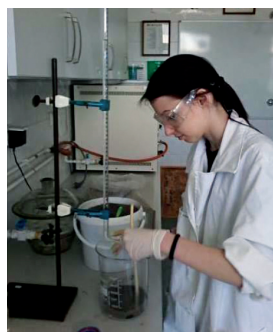
Kloridion-tartalom meghatározása

Szűrleteink kloridion-tartalmát is megvizsgáltuk, ugyanis a geopolimerek építészeti felhasználása során a kloridion káros,

² Fly ashed based geopolymer: Clean production and Applications, Journal of a Cleaner Production, 2015.



Örlés golyós malomban



Anyagok kimérése, állag beállítása, keverés



Vákuumszáritás, exsikkátoros szilárdulás, eredmények

3. ábra. Geopolimergyártás

rozsdásodást okozó ion. A mérésre argentometriás titrálással volt lehetőségünk ismert koncentrációjú ezüst-nitrát-oldattal, kálium-kromát indikátor mellett. A pH-mérésnél és vezetőképesség-mérésnél is alkalmazott mintaoldatokat használtuk itt is. A széntüzelésű pernye, a geopolimerváz nem tartalmazott kloridiont. A biomassza 1 tüzelés pernyéje viszont igen magas koncentrációban: ezek szerint a szalmatüzelésű pernye beágyazása esetén erre a paraméterre is figyelni kell.

Geopolimer-standardok előállítása

Iskolánk féléves műveleti laboratóriumában tudtuk megvalósítani a geopolimergyártását. A következő változatokkal dolgoztunk:

- geopolimer-standard legyártása viszont szénalap és nátronlúg segítségével,
- geopolimer-standard legyártása viszont szénalap, nátronlúg és vízüveg segítségével,
- geopolimer-standard legyártása viszont szénalap és kálium-hidroxid alkalmazásával.

A nátronlúg koncentrációjának megválasztása kisebb nehézségekbe ütközött. A szakirodalomban megtaláltuk a leggyakrabban alkalmazott lúgkoncentráció-tartományt, de a receptúrák hiányosak voltak. Több nemzetközi irodalom vízüveg alkalmazását is ajánlotta. Végül egy 2015-ben beküldött kínai cikkre támaszkodva indultunk el a geopolimergyártással.² Mivel a mi alapanyagaink „egyediek”, geopolimerünk receptje kísérletes munka eredmé-

nyeként jött létre (3. ábra). Azt szerettük volna látni, hogy a mi szénpernyénkől milyen geopolimer-standard gyártható le, hogy később ennek tulajdonságaihoz tudjuk hasonlítani a már beágyazott, szennyvezést tartalmazó mintákat.

Az előállítás menete a következő volt: A kiindulási anyagokat 105 °C-on súlyállandóságig szárítottuk (salak esetén). Ezután az alapanyagokat golyós malomban adott ideig, adott fordulatszámra őröltük (salak esetén). Kimértünk 200,00 grammot a széntüzelésű erőmű pernyéjéből. Elkezdtük titrálni 10 mol/dm³-es NaOH-dal addig, míg keverőberendezésünkkel keverhető állagú nem lett (vízüveges minta esetén vízüveget is adtunk hozzá). Ezután a légbuborékok eltávolítása érdekében először rázógépre helyeztük 15 percre, majd ultrahangfürdőben rázattuk 30 percig. Vákuum-száritószelekreben hagytuk megszilárdulni, mérésig exsikkátorban tároltuk.

Geopolimer-standardok vizsgálatai

Kiöntés után a próbatestekből egzakt geometriájú magokat kellett fúrni a további mérésekhez. A vízüveges minta morzsolódott, csak kis magmintát tudtunk előállítani belőle.

Kifűrt mintáink nedvességtartalmát mértük egynapos, 105 °C-os szárítószelekreben szárítás után. Egy nap alatt 17–22% nedvesség került ki a rendszerből. Két-három nap szárítás elteltével kismértékű tömegnövekedést tapasztaltunk, ennek hátterében karbonátosodási folyamatok állhat-



nak. Erre a fehér kiválások utalnak, ugyan is a be nem épült NaOH képes a levegő szén-dioxidját megkötni ($\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$). Ez a karbonátosodási folyamat a vízüveges minta esetében nem jelent meg.

A geometriai méreteket digitális tolmérrő segítségével határoztuk meg: 11-szer mér-tük a mintatest hosszának és átmérőjének méreteit, és a mediánértékekből számoltuk a geometriai térfogatot. A szárítási folyamat során a geometriai térfogat is kismér-tékben változott. Mivel tömegvesztés már nem volt, zsugorodási folyamat, tömörö-dés, a váz kialakulása következett be.

A Geochem Földtani és Környezetvédel-mi Kutató, Tanácsadó és Szolgáltató Kft. segítségével lehetőségünk volt az előállít-tott geopolimerek pár fizikai tulajdonsá-gát megvizsgálni. Ennek során főként He-piknometriás méréseket végezhetünk. Egy 5 mérőkamrás automata gáz-piknométer-rel (Quantachrome Pentapyc 5200e) mér-hettünk, amely szilárd anyagok (pl. testek, porok és törmelékek) valódi sűrűségének és térfogatának pontos mérésére alkalmas. Amennyiben mintáink fűrhatóak és eg-zakt térfogattal rendelkeznek, a minta pon-tos geometriai térfogatának ismeretében a fajlagos sűrűség és a porozitás értéke szá-mítható. A következő paramétereket hatá-roztuk meg:

- He-porozitás: váztérfogatból és a geo-metriai térfogatból számított paramé-ter [%]
- váztérfogat: piknométer által mért tér-fogat [cm^3]
- fajlagos sűrűség: a száraz tömeg és a geometriai térfogat hányadosa [g/cm^3]
- vázsűrűség: a száraz tömeg és váztér-fogat hányadosa [g/cm^3]

Geopolimereink nagy, mintegy 48–53% porozitásúak. 3 nap után minimális csök-kenés tapasztalható a porozításban, ezt megerősítette a geometriai térfogat csökkené-se is. A szárítás során van zsugorodás. A vázsűrűség növekedése és a tapasztalt fe-hér kiválások a be nem épült NaOH kar-bonátosodásából származhatnak. A víz-üveges geopolimer szerkezete 4–5%-kal po-rózusabb.

A vázsűrűség a napok elteltével növek-szik, ezzel párhuzamosan a pórustérfogat kismértékben csökken a geopolimer-stand-ard esetében. A vízüveges minta esetén pont az ellenkezőjét tapasztaljuk, a pórus-térfogat nő, a vázsűrűség csökken. A faj-lagos sűrűség mindkét esetben növekszik. Ezekből az adatokból arra következtethe-tünk, hogy a geopolimer szerkezetének ki-alakulása, száradása, szilárdulása, úgy tű-nik, hosszú folyamat eredménye, mint ami-

lyen egy cement kialakulása. A folyamat nem áll le pár nap alatt. A vízüveg alkal-mazása mintáink esetében nem bizonyult sikeresnek. Rosszul fűrható, nagy porozí-tású, rideg standardot kaptunk.

Áztatási próbák

A geopolimerek felhasználhatósága szem-pontjából rendkívül fontos, hogy mennyi-re állnak ellen az időjárás körülményei-nek. Ezért leaching tesztet, azaz áztatási próbát végeztünk desztillált vízzel, vala-mint 5%-os kénsavoldattal. 10,00 gramm geopolimert 40 cm^3 desztillált vízzel, vala-mint 40 cm^3 kénsavoldattal fedtük el és egy hétig állni hagytuk.

A vízüveges geopolimer-standard mind-két folyadékra rendkívül rosszul reagált, szétesett. A NaOH-os geopolimer a kén-savoldatos áztatás során megsárgult, de fi-zikailag ellenálló maradt. A desztillált víz-re szemmel látható változás nem történt. Megvizsgáltuk a szűrletek pH-ját, valamint a vezetőképességét.

Eredményeink szerint mindkét esetben történt valamennyi lúgkioldódás. Valószí-nűleg a polimerizáció során be nem épült lúg oldódott ki. Az oldatok pH-ja közepes mértékű lúgos kémhatást mutatott. Ezt a magas vezetőképesség-értékek is megerő-sítették, hiszen a hidroxidionok vezetése nagyságrenddel magasabb, mint a többi ioné. Az eredeti kiindulási anyagokhoz ké-pest azonban még így is kisebb vezetése-ket tapasztaltunk. Érdekes, hogy a desztil-lált vízre kapott eredményeink nagyon ha-sonlók. Ezek szerint a kioldódás, vagy ép-pen a nem kioldódás körülbelül azonos a vízüveges és a csak nátronlúgos minta ese-tében annak ellenére, hogy a vízüveges min-ta elég morzsalékos volt. A kénsavoldatra kapott 3,24-es pH-érték vízüveges minta esetén egyértelműen azt jelenti, hogy a be nem épült, vagy kioldódott nátronlúgot a kénsavoldat elkezdte közömbösíteni.

Érdemes lenne ezeket a szűrleteket AAS vagy ICP technológiával megvizsgálni, mert így ki lehetne mutatni a fémionokat ala-csony koncentrációban is. Hosszú távon ta-lán projektünk folytatása is lehetne.

Geopolimer gyártása kálium-hidroxid alkalmazásával

A legyártott nátronlúgos geopolimer-cep-túránk szerint kálilúggal is megpróbál-tuk a szénpernye szilikátláncait kialakítani. Már a kiöntés pillanatában látszott, hogy színe barna, és morzsalékos, mintha kiszá-radt volna. Természetesen a fűrás során

szét is esett, így csak vázsűrűséget tudtunk belőle meghatározni. Vázsűrűségméréseink szerint jelentős, 14,63%-os vázsűrűség-csökkenés következett be az azonos recep-túra szerint készített kálium-hidroxidos geopolimer esetén. Ez a csökkenés az épí-tőipari alkalmazhatóságát is rontja, hiszen nyomásnak nem olyan ellenálló.

Erőművi hulladékok beágyazása a geopolimer szerkezetébe

Az előállított, már töltőanyagot is tartal-mazó mintákat szintén Kővágószőlősen, a Geochem Kft.-nél vizsgáltuk. A minták a biomassa 1 és biomassa 2 tüzelésből szá-rmazó pernyét is tartalmazó geopolimerje-ink voltak. Salak esetében a geopolimer kivitelezésén még dolgozunk.

A kiszáritott töltőanyaggal is rendelke-ző geopolimerek vázsűrűsége alacsonyabb, mint az eredeti geopolimeré. Ez várható is volt, hiszen a szénpernye helyett a biomassz-a-pernye lett 10%-ban beágyazva. Jelen-tősnek bizonyult azonban a különbség a két biomassa-kazán között. A vegyes tü-zeléséből származó pernye esetén szinte hasonló eredményt kaptunk az eredeti geo-polimerünkhöz: ennek szerkezete, tulajdon-ságai hasonlóak. A vízvesztés vázsűrűséget befolyásoló hatása jelentős.

Sajnos, a második kazán mintája meg-rongálódott fűrás közben, így egzakt tér-fogat hiányában nem lehetett fajlagos sű-rűséget meghatározni belőle. Viszont a bio-massa 1 tüzelés pernyéje esetén a fajlagos sűrűség csökkenése 8,27%-osnak bizonyult. Ami közel azonos a 10 tömeg%-nyi be-ágyazás mértékével.

A porozitás csökkenése 10%-os beágya-zás esetén mindössze 0,16% volt. Ez elha-nyagolható. A beágyazott anyagnak mini-mális a porozításra gyakorolt hatása ilyen koncentráció esetében.

Összegzés

Alapanyagainkból sikerült szilárd geopo-limert előállítanunk, amelynek fizikai, ké-miai tulajdonságait vizsgáltuk lehetséges építőipari felhasználás céljából. Sikerült kimutatni, hogy esetünkben a vízüveg, va-lamint a kálilúg alkalmazása nem sikeres. A nátronlúgos geopolimer viszont ellenál-ló, könnyű és nem éghető, ezért szigete-lőanyagként való alkalmazásra ideális le-het. ●●●

Köszönetnyilvánítás. Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a Geochem Kft.-nek, hogy szakmai segítséget nyújtott projektünkben.