

Speciális tulajdonságú geopolimerek fejlesztése, különös tekintettel a habszerkezetű termékekre

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Szabó Roland

okl. előkészítéstechnikai mérnök

Tudományos témavezető:

Dr. habil. Mucsi Gábor

egyetemi docens

Társ témavezető:

Dr. Nagy Sándor Márton

egyetemi docens

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

A doktori iskola vezetője:

Prof. Dr. Szűcs Péter

egyetemi tanár, MTA doktora

Miskolc, 2020

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	I
Ábrajegyzék.....	III
Táblázatjegyzék.....	V
Jelölések listája.....	VI
1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Geopolimerek fejlődésének története	3
2.2. Geopolimerek általános jellemzése	6
2.2.1. Geopolimerek előállítása.....	6
2.2.2. Geopolimerek szerkezete	9
2.2.3. Geopolimerek felhasználása	15
2.3. Geopolimer habok előállítása, tulajdonságai, alkalmazása	17
2.3.1. Habosítási eljárások, módszerek.....	17
2.3.2. Geopolimer habok tulajdonságai	25
2.3.3. Geopolimer habok alkalmazása	27
2.4. Geopolimer kötőanyag és geopolimer beton tömörítése	28
2.5. Mechanikai aktiválás	32
2.6. Zagyok és paszták reológiájának alapjai	33
2.7. Megállapítások, következtetések a szakirodalmi kutatás alapján	36
3. A kutatómunka célja.....	38
4. Anyagok és módszerek.....	39
4.1. Anyagtulajdonságok.....	39
4.2. Műszerek, kísérleti berendezések	43
4.2.1. Laboratóriumi függőleges tengelyű keverő (habarcsmixer).....	43
4.2.2. Vibrációs asztal.....	43
4.2.3. Statikus kemence	44
4.2.4. Laboratóriumi golyósmalom	45
4.2.5. Kondicionáló kamra.....	46
4.2.6. Hidraulikus törőgép	47
4.3. Mérési módszerek.....	48
4.3.1. Lézeres szemcseméret elemzés	48
4.3.2. Reológia vizsgálat	49
4.3.3. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	50
4.3.4. Kémiai összetétel meghatározása (XRF).....	51
4.3.5. Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD)	51

4.3.6.	Pórusszerkezet vizsgálat	52
4.3.7.	Nedvességtartalom meghatározás	52
4.3.8.	Sűrűségmérés	53
4.3.9.	Porozitás meghatározás	54
5.	Vizsgálati terv	55
5.1.	Geopolimer és geopolimer hab gyártási technológia	55
5.1.1.	Lignit pernye alapú geopolimer előállítása (tömörítési vizsgálat)	57
5.1.2.	Lignit pernye alapú geopolimer hab előállítása	57
5.1.3.	Barnaszén pernye alapú geopolimer habok előállítása	58
5.2.	Geopolimerek és geopolimer habok főkomponens molarányainak változása	59
6.	Eredmények	60
6.1.	Lignit pernye alapú geopolimer tulajdonságainak szabályozása	60
6.1.1.	Rezgéskitérés amplitúdó változása az excentricitás függvényében	60
6.1.2.	Amplitúdó változásának hatása	61
6.1.3.	Frekvenciaváltoztatás hatása	62
6.1.4.	Tömörítési idő hatása	63
6.1.5.	FT-IR eredmények	65
6.2.	Lignit pernye alapú geopolimer hab termék tulajdonságainak szabályozása	70
6.2.1.	Habosítószer adagolás hatása	70
6.2.2.	Pernye őrlési finomság hatása	74
6.3.	Barnaszénpernye alapú geopolimer hab tulajdonságainak szabályozása	85
6.3.1.	Habosítószer adagolás hatása	85
6.3.2.	Pernye őrlési finomság hatása	91
6.4.	Nyomószilárdság-testsűrűség közötti kapcsolat	101
7.	Összefoglalás	104
	Summary	106
8.	Tézisek	108
	A kutatási eredmények gyakorlati hasznosítása, a kutatómunka folytatása	113
	Köszönetnyilvánítás	114
	Az értekezés témakörében készült publikációk jegyzéke	115
	Szakirodalmi jegyzék	118

Ábrajegyzék

1. ábra A poliszialátok típusai
2. ábra Különböző Si/Al arányú (4; 5; 6 és 10) klaszterek szerkezeti modelljei
3. ábra Közvetlen habosítási eljárás folyamatábrája
4. ábra Replikációs technika sematikus ábrája
5. ábra Hierarchikus porozitású geopolimer hab létrehozásának mechanizmusa kombinált habosítási eljárással
6. ábra Tömörödési folyamat szakaszai
7. ábra Körgerjesztésű vibrációs asztal rezgésekepe
8. ábra Komplex vizsgálati terv
9. ábra Függőleges tengelyű keverőgép
10. ábra Laboratóriumi vibrációs asztal
11. ábra Nabertherm L(T) 3 kemence
12. ábra Laboratóriumi golyósmalom
13. ábra Kondicionáló kamra
14. ábra Hidraulikus törőgép
15. ábra Lézeres szemcsenagyság elemző készülék
16. ábra Aanton Paar Physica MCR 51 rotációs reométer
17. ábra JASCO FT-IR 4200 spektrométer
18. ábra Geopolimer (b) és geopolimer hab (a és c) gyártásának technológiai folyamatábrája
19. ábra Vibrációs asztal amplitúdójának változása az excentricitás függvényében
20. ábra Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a motor excentricitás változtatásával
21. ábra Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a frekvencia függvényében
22. ábra Tömörítési idő hatása a geopolimer nyomószilárdságára és testsűrűségére
23. ábra Különböző excentricitáson tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai
24. ábra Különböző frekvencián tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai
25. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai
26. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek alsó harmadáról készült FT-IR spektrumok
27. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek középső harmadáról készült FT-IR spektrumok
28. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek felső harmadáról készült FT-IR spektrumok
29. ábra Az Al por adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére
30. ábra Az Al por adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására
31. ábra Nyers lignit pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 0,25 m/m% Al por, C: 1 m/m% Al por, D: 2 m/m% Al por)
32. ábra A H₂O₂ adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére

33. ábra A H_2O_2 adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására
34. ábra Nyers lignit pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 0,5 m/m% H_2O_2 , C: 1 m/m% H_2O_2 , D: 3 m/m% H_2O_2)
35. ábra Lignit pernye őrlési kinetikája
36. ábra Különböző őrlési finomságú lignit pernyéből készült geopolimer paszták nyíró görbéi
37. ábra Lignit pernye alapú geopolimer paszta reológiájának változása a pernyefinomság függvényében
38. ábra Pernyefinomság hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és testsűrűségére
39. ábra Pernyefinomság hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és porozitására
40. ábra Geopolimer habmintákról készült képek ($\text{SSA}_{\text{pernye}}$: A. 2016 cm^2/g , B. 2134 cm^2/g , C. 2481 cm^2/g , D. 3599 cm^2/g)
41. ábra Lignit pernye őrlemények FT-IR spektrumai
42. ábra Al por habosítószerrel készült geopolimer habok FT-IR spektruma
43. ábra H_2O_2 habosítószerrel készült geopolimer habok FT-IR spektruma
44. ábra Lignit pernye őrleményekből készült geopolimer habok FT-IR spektruma
45. ábra Al por adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére
46. ábra Al por adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására
47. ábra A H_2O_2 adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére
48. ábra A H_2O_2 adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására
49. ábra Barnaszén pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 1 m/m% H_2O_2 , C: 3 m/m% H_2O_2 , D: 5 m/m% H_2O_2)
50. ábra Barnaszén pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektruma eltérő mennyiségű Al por habosítószer adagolásnál
51. ábra Barnaszén pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektruma eltérő mennyiségű H_2O_2 habosítószer esetén
52. ábra Barnaszén pernye őrlési kinetikája
53. ábra Különböző őrlési finomságú barnaszén pernyéből készült geopolimer paszták nyíró görbéi
54. ábra Őrlési finomság hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer paszta folyási viselkedésére
55. ábra Geopolimer hab nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a pernye fajlagos felületének függvényében
56. ábra Geopolimer hab nyomószilárdságának és porozitásának változása a pernye fajlagos felületének függvényében
57. ábra Geopolimer hab átlagos pórusmérete a pernye finomság függvényében
58. ábra Geopolimer habminták optikai mikroszkópos felvételei ($\text{SSA}_{\text{pernye}}$: A. 1232 cm^2/g , B. 1769 cm^2/g , C. 2274 cm^2/g , D. 10284 cm^2/g)

59. ábra Geopolimer habmintákról készült képek (SSA_{pernye} : A. 1232 cm²/g, B. 1769 cm²/g, C. 2274 cm²/g, D. 10284 cm²/g)
60. ábra Nyers és őrölt barnaszén pernyék FT-IR spektrumai
61. ábra őrölt barnaszén pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektrumai
62. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit pernye alapú geopolimereknél és haboknál
63. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál
64. ábra Rezgés kitérés hatása a geopolimerek egytengelyű nyomószilárdságára. a - Horizontális (x irányú), b - vertikális (y irányú) rezgés kitérés hatása
65. ábra Tömörítési idő hatása a geopolimer nyomószilárdságára és testsűrűségére
66. ábra Alkalmazott habosítószer hatása a geopolimer habok egytengelyű nyomószilárdságára (a) és testsűrűségére (b)
67. ábra Őrlési finomság hatása a lignit (a) és a barnaszén pernye (b) alapú geopolimer paszta folyási viselkedésére
68. ábra Barnaszén pernye szemcsefinomságának hatása a geopolimer hab pórusméretére (a), illetve nyomószilárdságára és porozitására (b)
69. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit pernye (a) és barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál (b)

Táblázatjegyzék

1. táblázat A geopolimerek megismerésének főbb történelmi mérföldkövei
2. táblázat Folyási modellek
3. táblázat Mintaanyagok főbb fizikai jellemzői
4. táblázat Pernyeminták kémiai összetétele
5. táblázat Pernyék ásványi összetétele
6. táblázat Vízüvegek kémiai összetétele
7. táblázat Vibrációs asztal főbb jellemzői
8. táblázat Barnaszén és lignit pernye alapú geopolimer paszta főkomponens mólarányai
9. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórása az excentricitás változtatásával
10. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórás alakulása a motor frekvencia változtatásával
11. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórás változása a tömörítési idő függvényében
12. táblázat Lignit pernye őrlemények nevezetes szemcseméretei és fajlagos felülete
13. táblázat Lignit pernye alapú geopolimer habok ásványi összetételének alakulása különböző habosítószer alkalmazása során
14. táblázat Barnaszén pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén
15. táblázat A barnaszén pernye finomságának változása az őrlési idő függvényében

16. táblázat Az őrölt barnaszén pernye alapú geopolimer habok jellemző pórusméretei
 17. táblázat Lignit pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén
 18. táblázat Barnaszén pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén
 19. táblázat Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit és barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál

Jelölések listája

Latin szimbólumok

AAC – alkáli aktivált cement

A – amplitúdó [mm]

A_x – x irányú (horizontális) kitérés [mm]

A_y – y irányú (vertikális) kitérés [mm]

b – pórus jellemzőitől függő konstans

BGP – barnaszén pernye alapú geopolimer

BGPH – barnaszén pernye alapú geopolimer hab

C-S-H gél – kalcium-szilikát-hidrát gél

C-A-S-H gél – kalcium-alumínium-szilikát-hidrát gél

c_v – térfogati koncentráció [V/V%]

D – átmérő [cm]

du/dy – sebességgradiens [1/s]

e – excentricitás [%]

f_m – motorfrekvencia [Hz]

f_p – pernye alaktényezője

k – empirikus konstans

LGP – lignit pernye alapú geopolimer

LGPH – lignit pernye alapú geopolimer hab

L/S arány – aktiváló oldat/szilárd anyag tömegaránya

M – lúgos aktiváló oldat molaritását kifejező mértékegység, a mol/l rövidítése

m – hatványkitevő [-]

n – fordulatszám [1/min]

n_0 – összes nedvességtartalom [m/m%]

p – porozitás (pórusok térfogata a próbatest teljes térfogatára nézve) [V/V%]

p_0 – porozitás, ahol a nyomószilárdság gyakorlatilag 0 [V/V%]

SSA – fajlagos felület [cm^2/g]

V – próbatest térfogata [cm^3]

x – szemcseméret [μm]

x_{10} – a termék 10%-os szemcsemérete [μm]

x_{50} – a termék 50%-os szemcsemérete, mediánja [μm]

x_{80} – a termék 80%-os szemcsemérete [μm]

Görög szimbólumok

γ – sebességgradiens vagy más néven nyírási sebesség [1/s]

η – merevségi tényező [Pas]

κ – konzisztencia index [-]

λ – hővezetési tényező [W/mK]

μ – abszolút viszkozitás [Pas]

ρ – sűrűség [g/cm^3]

ρ_h – halmazsűrűség [g/cm^3]

ρ_{sz} – szemcsesűrűség [g/cm^3]

ρ_t – próbatest testsűrűsége [g/cm^3]

ρ_a – anyagsűrűség [g/cm^3]

σ – egytengelyű nyomószilárdság [MPa]

σ_p – p porozitású próbatest nyomószilárdsága [MPa]

σ_0 – a pórus nélküli próbatest nyomószilárdsága [MPa]

τ – súrlódási (csúsztató) feszültség [Pa]

τ_0 – nyugalmi határfeszültség [Pa]

φ_a – anyagtöltési fok [-]

φ_{gm} – örlőtest töltési fok [-]

1. Bevezetés

A primer ásványi nyersanyagok mennyiségének folyamatos csökkenése, és azok árának emelkedése világszerte arra ösztönzi a szakembereket, hogy olyan megoldásokat találjanak, amelyek a környezetkímélőbb bányászati tevékenységek mellett a nyersanyagok hasznosítását takarékosabban valósítják meg, és a keletkezett melléktermékek - mint másodlagos nyersanyagok - újrahasznosítása minél szélesebb körben megtörténjen. A bányászat, a kohászat és az építőipar is hatalmas mennyiségben termel hulladékokat, ill. melléktermékeket, amelyek ásványi összetételüket tekintve az aluminoszilikátok közé sorolhatók. Ilyenek például a bányászati meddők, kohászati salakok, erőműi pernyék és salakok, amely anyagok nagymértékű újrahasznosítása azonban egyáltalán nem megoldott, gyakran még tárolásuk is nehézséget jelent (*Komnitsas és Zaharaki 2007, Kumar et al. 2007, Mucsi 2016*). Egyes források szerint a széntüzelési melléktermékek évente keletkező mennyisége világviszonylatban eléri az 1100 millió tonnát (*Feuerborn et al. 2019*). A fentebb említett ipari melléktermékek nagyobb részét jelenleg deponálják, ami azonban több szempontból is hátrányos megoldás. Egyrészt a tározók csökkentik az értékes mezőgazdasági és ipari területeket, továbbá a nem megfelelő deponálás során környezeti kockázatot (víz, talaj- és levegőszennyezést) is jelentenek (*Komnitsas és Zaharaki 2007*). Ezzel szemben a szóban forgó melléktermékek nyersanyagként való hasznosítása az általuk kiváltott primer nyersanyagkészlettel történő fenntartható gazdálkodást is lehetővé teszi.

Az utóbbi években világszerte jelentős kutatás indult meg újfajta, környezetbarát építőanyagok kifejlesztésére, amellyel a Föld légkörében található, üvegházhatásért felelős gázok (többek között a portlandcement előállítása során képződő szén-dioxid) kibocsátásának csökkentése érhető el. A cement előállításakor - beleértve a kemence-hőmérséklet biztosításához szükséges tüzelőanyag elégetését, a mészke kalcinálását, illetve a gyártási folyamatok (pl. örlés) során felhasznált villamos energia előállítását - CO₂ keletkezik. Minden tonna cement előállítása kb. 0,815 tonna CO₂ kibocsátásával jár (*Gartner 2004*).

Az aluminoszilikát tartalmú melléktermékek egyik hasznosítási módja lehet a geopolimerként történő alkalmazásuk. A geopolimerek gyártása során alkalmazott alacsonyabb hőmérséklet és a kalcináció hiánya miatt a hagyományos portlandcement előállításakor keletkezett CO₂ csupán 10...20 %-a keletkezik (*Davidovits 2002*).

A geopolimer kifejezést a magyar felmenőkkel rendelkező francia tudós, Joseph Davidovits használta először 1972-ben, amely olyan ásványi jellegű anyagok osztályát jelenti, ami a zeolithoz hasonló kémiai összetétellel, de vegyes mikroszerkezettel (amorftól a félig kristályos szerkezetig) rendelkezik (*Davidovits 1991*). Geopolimernek nevezte a háromdimenziós aluminoszilikátokat, melyek alacsony hőmérsékleten és nyomáson képződnek természetes aluminoszilikátokból (*Davidovits 1988a*). A geopolimerek energiahatékony, környezetbarát előállításuknak, és speciális tulajdonságaiknak (pl. kiváló mechanikai tulajdonság, hő- és tűzállóság, alacsony kötési hőmérséklet és idő, formába önthetőség stb.) köszönhetően alternatív alapanyagot jelentenek nem csak az építőipar számos területén, hanem a csúcstechnológiai alkalmazásokig egyaránt. Az eltérő alkalmazási módok azonban különböző anyagtulajdonságokat követelnek meg: pl. a radioaktív hulladékok beágyazásakor nagy tömörség, kis szivárgási tényező szükséges, ezzel szemben a hőszigetelő anyagok esetében a nagy porozitású, könnyű szerkezet az elvárt. Ezen tulajdonságok eljárástechnikai műveletekkel – őrlés, tömörítés, keverés, hőkezelés - szabályozhatók.

Fentiekkel összefüggésben kutatómunkám célkitűzése olyan pernyealapú geopolimerek és technológiák fejlesztése, amelyek fizikai tulajdonságai (tömörség, porozitás, szilárdság) eljárástechnikai műveletekkel tudatosan befolyásolhatók.

2. Szakirodalmi áttekintés

A következő alfejezetekben részletesen bemutatom a geopolimerek előállítására, szerkezetére, alkalmazhatóságára vonatkozó ismereteket, a porózus szerkezetű geopolimerek (geopolimer habok) előállításának módjait, főbb jellemzőit, és felhasználási területeit, továbbá geopolimerek tömörítésére, és a geopolimer alapanyagok mechanikai aktiválására vonatkozó ismereteket, valamint nagy szilárdanyag tartalmú keverékek (paszták) reológiai viselkedését.

2.1. Geopolimerek fejlődésének története

A szilikáttartalmú anyagok lúgos vagy savas (foszforsavas) aktiválása egy olyan kémiai folyamat, amely lehetővé teszi üveges szerkezetű (részben vagy teljesen amorf és/vagy metastabil) termék előállítását.

Granulált kohósalak és marónátron égetett mésszel való együttes felhasználásáról, mint újfajta kötőanyag előállítási lehetőségről, Whiting számolt be elsőként 1895-ben (*Whiting 1895*). Később, 1930-ban Kühl tanulmányozta őrölt salak és hamuzsír oldat keverékének reakcióját (*Kühl 1930*), míg 1940-ben Purdon klinkermentes cementek részletes laboratóriumi vizsgálati eredményeiről számolt be (*Purdon 1940*), amelyben magas Ca-tartalmú salakból állított elő lúgos alkáli só felhasználásával alkáli aktivált cementeket (AAC-eket). 1957-ben Glukhovsky és mtsai elsőként fedezték fel a kalciumszegény vagy kalciummentes aluminoszilikátok (agyagok) és lúgos alkálifém oldatok alkalmazásával új kötőanyagok előállításának lehetőségét. Ezeket talajcementeknek és talajszilikátoknak nevezték, utalva a természetes ásványi anyagokhoz való hasonlóságukra (*Glukhovsky et al. 1957*).

A geopolimer és geopolimerizáció kifejezést Joseph Davidovits alkotta meg az 1970-es években és egy olyan anyagosztályra alkalmazta, amelyet aluminoszilikát por és lúgos aktiváló oldat reakciójával állított elő (*Davidovits 1982a, 1991, 2008*). E témában megjelent szabadalmi (*Davidovits 1982b, 1984*) csak kevés tudományos részletet közöltek, így a korai időszakból a legmeghatározóbb dokumentumok az 1988-ban Franciaországban tartott geopolimer konferencián (Geopolymer'88 Conference) megjelenő konferenciakiadvány (*Davidovits és Orlinski 1988*) és Davidovits által 1991-ben készített tanulmány (*Davidovits 1991*) jelentették. Ezt követő évben *Palomo és Glasser (1992)* közzétették az első részletes publikációt metakaolin alapú geopolimerek fejlesztéséről, amelyet nem sokkal később,

1996-ban Rahier és mtsai három részes tanulmánya követett (*Rahier et al. 1996a, 1996b, 1997*) megteremtve ezzel a metakaolin alapú geopolimerek szélesebb körű és mélyebb tanulmányozásának alapjait.

A 90-es években több tanulmány jelent meg pernye alapú geopolimerek előállításáról is. Elsőként Wastiels és mtsai számoltak be erőműi pernye NaOH oldattal való aktiválásáról (*Wastiels et al. 1994*), amelyet a későbbiekben számos kutató írása követett, amelyek elsősorban alacsony Ca-tartalmú (F-típusú) pernye felhasználásáról szóltak (*van Jaarsveld et al. 1997, 1998, Palomo et al. 1999, Xu és van Deventer 2000, 2002, Lee és van Deventer 2002a, Hardjito és Rangan 2005, Duxson et al. 2006*).

Davidovits 2008-ban „Geopolimer kémia és alkalmazások” (angolul Geopolymer chemistry and applications) című könyvében ismertette azokat az eredményeket, amelyek eddig csak a szabadalmakban voltak fellelhetők. 2009-ben Provis és van Deventer igen terjedelmes könyvben foglalták össze a geopolimerek szerkezetére, előállítására, tulajdonságaira és ipari alkalmazhatóságára vonatkozó addigi ismereteket (könyv címe: Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications) (*Provis és van Deventer 2009*).

A geopolimerek történelmének főbb mérföldköveit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat A geopolimerek megismerésének főbb történelmi mérföldkövei (Rao és Liu 2015)

Szerző	Év	Leírás	Jelentőség
Glukhovsky és Krivenko	1957	Alkáli aktivált salakoknak CSH és aluminoszilikát-hidrát termékekkel való együttes használata az építőiparban	Aluminoszilikát-hidrát megismerése
Davidovits	1972	Egy újfajta műszaki nyelv bevezetése az új, tudományos információk közlése céljából	A geopolimer kifejezés megalkotása
Davidovits és Orlinski	1988	Az első európai geopolimer konferencia megszervezése	Geopolimereket összefoglaló munkák megjelenése az 1980-as években
Wastiels	1993	Pernye alapú ásványi polimer előállítás	Az első tanulmány megjelenése erőműi pernye alkáli aktiválásával előállított geopolimeréről
Rahier és mtsai	1996, 1997	Alacsony hőmérsékleten szintetizált aluminoszilikátok megjelenése	Metakaolin alapú geopolimerek széles körű és mélyre ható vizsgálatainak megalapozása
Xu és van Deventer	2000, 2002	Összetett Al-Si ásványi rendszerek geopolimerizációjának vizsgálata	Természetes aluminoszilikát ásványok és ipari anyagok (pernye, kaolinit) geopolimerizációjának vizsgálata
Duxson és mtsai	2006	Tanulmány megjelenése "Geopolymer technology: the current state of the art" címmel	Geopolimerek fejlesztésének széles körű áttekintése
Davidovits	2008	"Geopolymer chemistry and applications" című könyv megjelenése	Geopolimerek szerkezetét és alkalmazhatósági területeit összefoglaló mű megjelenése
Provis és van Deventer	2009	"Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications" című könyv kiadása	Geopolimerek tulajdonságait, szerkezetét és alkalmazási lehetőségeit összefoglaló mű megjelenése

Érdekességként megemlíthető, hogy több olyan tanulmány is megjelent (*Barsoum et al. 2006, Davidovits és Davidovits 2001, MacKenzie et al. 2011*), amelyekben a geopolimerizációs technológia aspektusait próbálták összekapcsolni az egyiptomi piramisok építésével. Ezek a tanulmányok ugyan nem bizonyították egyértelműen a piramisok építőelemeinek geopolimerizációs vonalát, ugyanakkor arra a következtetésre jutottak, hogy azokat mesterségesen előállított (öntött) műkőtömbökből készítették. A bolíviai Puma Punku műemléken végzett legfrissebb kutatások eredményei (*Davidovits et al. 2019*) arra

engednek következtetni, hogy a műemlék megalitikus lapjai mesterségesen előállított geopolimer-homokkő betonból készültek.

A fenti eredmények alapján tehát feltételezhető, hogy az első geopolimerek előállítása jóval időszámításunk előtti időkre nyúlik vissza.

Hazai viszonylatban geopolimerek előállítására irányuló kutatásokat a Miskolci Egyetem Nyersanyaganyelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében folytatnak, ahol különböző alapanyagok (elsősorban ipari hulladékok, mint pl. erőműi pernyék) mechanikai aktiválásának a geopolimer mechanikai tulajdonságaira és szerkezetére gyakorolt hatását vizsgálják. Alumínoszilikát tartalmú alapanyagok lúgos aktiválása terén fontos megemlíteni a Pannon Egyetemet is, ahol Dr. Korim Tamás irányításával elsősorban termikusan és mechanokémiailag aktivált alapanyagokból (pl. kohókőből, granulált kohósalakból, kaolinból, agyagból) alkáli aktivált cementek (AAC-ek) előállításával és vizsgálatával foglalkoznak.

2.2. Geopolimerek általános jellemzése

2.2.1. Geopolimerek előállítása

A geopolimereket alumínoszilikát tartalmú anyagok főként lúgos, esetleg savas közegben való oldásával állítják elő. Alapanyagként - megfelelő aktiválást követően - természetes alumínoszilikátok (kaolin, perlit) vagy kalcinált agyagásványok (metakaolin) használhatók, amelyek összetételükből adódóan kiváló modellanyagok is egyben. Ezek mellett azonban egyre szélesebb körben terjedt el az ipari melléktermékekből (pl. erőműi pernye, kohászati salak, vörösiszap, rizshéj hamu stb.) vagy ezek együttes használatával (kombinálásával) történő előállításuk (*Vaou and Panias 2010, Mucsi et al. 2014a, Komnitsas és Zaharaki 2007, Bai és Colombo 2018*). Aktiváló szerként elsősorban lúgos alkáli oldatokat (nátrium/kálium-hidroxid, kálium/nátrium-szilikát) alkalmaznak, ugyanakkor egyes tanulmányok (*Tchakouté et al. 2017, Bai et al 2017a*) az alapanyagok savas közegben (foszforsavban) való oldásával előállított geopolimerekről is beszámolnak. A fentebb említett alapanyagok közös jellemzője, hogy nagy mennyiségben tartalmaznak amorf SiO_2 -ot és/vagy Al_2O_3 -ot, ami a geopolimerizációs folyamatok elengedhetetlen komponensei.

A felsorolt alapanyagok sokféleségéből adódóan, disszertációmban elsősorban csak a geopolimerek készítéséhez leggyakrabban használt alapanyagot, azaz a metakaolint és kísérleteim során is használt erőműi pernyét kívánom részletesebben bemutatni.

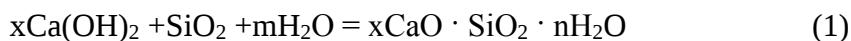
A kaolin a porcelángyártás egyik legfontosabb alapanyaga. Legfőbb ásványi alkotóeleme alumínium-hidroszilikát tartalmú agyagásvány, a kaolinit. A kaolin hőkezelésével (kalcinációjával) állítják elő a metakaolint, amelyet látens hidraulikus (puccolános) tulajdonságai révén a cement- és betonipar is használ. A metakaolin az aluminoszilikátok speciális ásványi módosulata. Szilikátkémiai jele AS_2 (sztöchiometriai képlete: $Al_2Si_2O_7$ vagy $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Az amorf szerkezetű metakaolin szemcsemérete a mikroszilika (0,1-1 μm) és a cement (5-30 μm) szemcsemérete közé tehető, átlagos értéke 3-6 μm . Átlagos fajlagos felülete 15 m^2/g (Mlinárik és Kopecskó 2011). Kémiai összetételét tekintve főként SiO_2 -ot (51-55 m/m%) és Al_2O_3 -ot (40-42 m/m%) tartalmaz, de kisebb mennyiségben Fe_2O_3 (0,5-4,6 m/m%) és CaO (0,1-0,34 m/m%) is megtalálható benne (Kausay 2009). A szennyeződésmentes metakaolin fehér színű, de a kaolinit vas-oxid tartalma miatt színe rózsaszín átmenetes is lehet.

A termikus aktiválás során az alább folyamatok játszódnak le: 100–200 °C között az agyagásvány elveszíti az adszorbeált víz legnagyobb részét (a kaolin kb. 14% vizet tartalmaz). 500–800 °C között a kaolinit dehidratációja megy végbe. 600–850 °C között a víz távozása után a szerkezet összeomlik (kollapszus következik be), a kaolin amorf állapotba alakul, és kialakul az ún. metakaolin fázis, ami a kaolinhoz hasonlóan kétdimenziós, lemezes szerkezetű, ugyanakkor aktív, puccolános tulajdonságokkal rendelkező mesterséges ásvány (Mlinárik és Kopecskó 2011, Borosnyói és Szijártó 2016). A termikus aktiválás során fontos a hőmérséklet határok betartása, mivel 1200 °C fölött a metakaolin egy nem reakcióképes anyaggá, mullittá alakul (Borosnyói és Szijártó 2016).

A metakaolin kedvező fizikai és mechanikai tulajdonságai miatt - viszonylag drága előállítási költsége ellenére is – igen kedvelt geopolimer alapanyagnak számít. A belőle készült geopolimer termékek kiemelkedő szilárdsággal (akár 100 MPa), tűz- és hőálló tulajdonsággal rendelkeznek.

A metakaolin mellett a számos ipari melléktermék közül manapság már egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak erőműi pernyét a geopolimerek készítéséhez könnyű hozzáférhetőségének, jó bedolgozhatóságának és az ebből készült végtermékek kedvező tulajdonságainak köszönhetően.

A pernye a széntüzelésű erőművek egyik melléktermékeként keletkező, puccolános tulajdonságokkal és puccolános aktivitással rendelkező porszerű anyag, amely vízzel összekeverve önmagában nem, de kalcium-hidroxid [$Ca(OH)_2$] jelenlétében megköt, gyakorlatilag vízben oldhatatlan vegyületet, kalcium-szilikát-hidrát gél (C-S-H) képezve (1. egyenlet) (Opoczky 2001, Mucsi és Csőke 2014).



A pernye reakcióképes anyaga (elsősorban az üveges fázisú SiO_2) és az oldott $\text{Ca}(\text{OH})_2$ között lejátszódó reakciót puccolános reakciónak nevezzük. A pernyék puccolános tulajdonságait a fizikai és kémiai jellemzőik határozzák meg, amelyek közül a legfontosabbak a kémiai- és fázisösszetétel, a diszperzitás fok (szemcseméret-eloszlás és fajlagos felület), valamint a pernyeszemcsék morfológiája (alakja). A pernye főként SiO_2 -ot, és Al_2O_3 -ot, kisebb mennyiségben Fe_2O_3 -ot, CaO -ot, MgO -ot, MnO -ot és el nem égett szenet tartalmaz. A pernyék puccolános aktivitását az úgynevezett reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyisége határozza meg. Ez a mennyiség azonban nem azonos a pernye összes SiO_2 és Al_2O_3 tartalmával. Minél nagyobb a reakcióképes komponensek mennyisége, annál nagyobb a pernye puccolános aktivitása (Opoczky 2001).

A kémiai tulajdonságain túl a pernye fontos anyagjellemzője a szemcsefinomsága, amelyet szitamaradékkal és/vagy Blaine-féle fajlagos felülettel (ún. Blaine-számmal) jellemeznek. Szemcseméretük legtöbbször $100\text{ }\mu\text{m}$ alatti, míg Blaine-számuk $250\text{--}500\text{ m}^2/\text{kg}$ közötti (Mucsi és Csőke 2014, Opoczky 2001).

Ásványi fázisait tekintve elsősorban mullit, kvarc, magnetit, hematit és anhidrit található meg bennük, de a kristályos fázishoz képest az üveges komponensek vannak túlsúlyban (Opoczky 2001, Mucsi és Csőke 2014).

A pernye kémiai és ásványi összetétele elsősorban az elégetett szén minőségétől, illetve a szén lelőhelyén a szénen kívül előforduló kőzetektől függ, de kiemelt jelentőséggel bír a szénelőkészítés és a tüzelőberendezések technikai paraméterei, az égetés módja, valamint a szilárd részecskéknél a füstgáz áramából történő leválasztása. A pernyék származásukat tekintve lehetnek lignit-, barnaszén- vagy kőszénpernyék, leválasztási módjuk szerint filter vagy ciklon pernye, ugyanakkor csoportosíthatjuk őket aktivitásuk és kémiai összetételük szerint is (Mucsi és Csőke 2014).

Osztályozásuk leggyakrabban kémiai összetételük szerint történik. Ez alapján megkülönböztetünk F-típusú (savanyú), illetve C-típusú (bázikus) pernyéket. A savas jellegű pernyékre jellemző, hogy SiO_2 tartalmuk $45\text{--}60\text{ m/m}\%$, CaO -tartalmuk $<15\text{ m/m}\%$, ezen belül az aktív mésztartalom nem több, mint $10\text{ m/m}\%$, míg a bázikus pernyék $30\text{--}40\text{ m/m}\%$ CaO tartalommal (aktív mésztartalom $>10\text{ m/m}\%$) és mindössze $20\text{--}25\text{ m/m}\%$ SiO_2 tartalommal rendelkeznek (Mucsi és Csőke 2014). Korlátozó tényezőt a pernyék geopolimerekben történő felhasználhatóságát illetően, azok alacsony mértékű

aktivitása jelenti. A szilárd anyagok felületi- és térfogati aktivitásának javítására számos esetben jó megoldást nyújt a mechanikai aktiválás, amelyről részletesen a 2.5. fejezetben számolok be.

A geopolimerek tulajdonságait a kiindulási alapanyag(ok) összetétele és reaktivitása mellett az aktiváló oldat összetétele (*Singh et al. 2018, Davidovits 1994, Kumar és Kumar 2011, Molnár et al. 2017, Tchakouté et al. 2017*), a kezelési hőmérséklet és idő (*Molnár et al 2017, Palomo et al. 1999, Chindaprasirt et al. 2007, Wallah és Rangan 2006*), továbbá az alkalmazott tömörítési módszer is nagymértékben befolyásolja (*Wallah és Rangan 2006, Živica et al. 2011*). A geopolimereket elsősorban alacsony hőmérsékleten, 20-100 °C között állítják elő, míg a megfelelően tömör szerkezet elérése érdekében vibrációs tömörítés alkalmazása terjedt el.

Összességében elmondható, hogy a geopolimerek gyártása során fontos az alapanyagok és aktiváló oldatok összetételének pontos ismerete, továbbá az alkalmazott kezelési hőmérséklet és idő kiválasztása, mivel csak így biztosítható a legjobb tulajdonságokkal rendelkező geopolimer előállítása.

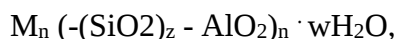
2.2.2. Geopolimerek szerkezete

A geopolimerek és alkáli aktivált kötőanyagok (AAC-ek) megkülönböztetése a kutatók körében igen vitatott kérdés, sok esetben egymás szinonimájaként használják, megnehezítve ezáltal, hogy egységes geopolimer szemlélet, egységes csoportosítási elv és nomenklatúra jöjjön létre. A kutatók egy csoportja szerint a geopolimerek az alkáli aktivált kötőanyagok egy tágabb részhalmazát képezik (*Shi et al 2006*), míg mások (elsősorban J. Davidovits) szerint hiba azokat az AAC-k közé sorolni (*Provis és van Deventer 2009, Li et al 2010*). A legnagyobb különbség közöttük az, hogy míg az alkáli aktivált anyagok (pl. Ca-ban gazdag kohászati salakok) reakcióterméke a kalcium-szilikát-hidrát (C-S-H) és kalcium-alumínium-szilikát-hidrát (C-A-S-H) gél, addig a geopolimerek prekursorai (elővegyületei) kalciumban szegények viszont szilíciumban és alumíniumban gazdagok, amelyek termékei alkáli aluminoszilikát gél (geopolimer gél), - egyes kutatók szerint nanoszemcséket (*Kriven et al. 2004*) - tartalmaznak. További különbség, hogy a C-S-H gél hosszú láncot alkot, ezzel szemben a geopolimer gél háromdimenziós aluminoszilikát hálózatot hoz létre (*Rao és Liu 2015, Li et al 2010*), valamint a C-S-H géltől eltérően a víz nem képezi a geopolimer kémiai szerkezetének szerves részét (*Provis és van Deventer 2009*). Ezenkívül a geopolimer gél szintézisét általában a zeolit szintéziséhez hasonlítják, mivel mindkettő SiO_4 és AlO_4 tetraéderek meghatározott elrendeződésű összekapcsolódásával jön létre. Azonban ezek a

tetraéderek a geopolimerekben amorf szerkezetet alakítanak ki, míg a zeolitokban kristályos mikrostruktúrát képeznek (*Criado et al. 2007*).

A geopolimerek szerkezetüket tekintve poli-szialátok, amelynek alapját szilíciumból, oxigénből és alumíniumból álló óriásmolekula láncok képezik, ahol a szialát kifejezés a szilícium-aluminát rövidítése. A szialát nomenklaturát Davidovits vezette be az aluminoszilikát szerkezet leírására (*Davidovits 1982a*). A Si-O-Al kötéstípust szialát-kötésnek, míg a Si-O-Si kötéstípust sziloxo-kötésnek nevezte el.

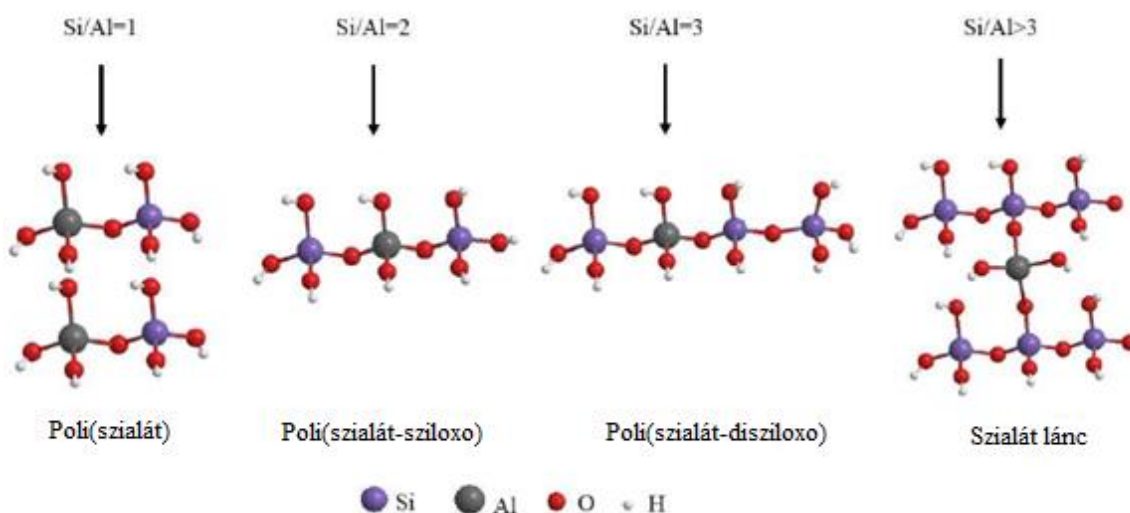
A szialát háló SiO_4 és AlO_4 tetraéderek felváltva történő összekapcsolódásából jön létre. A szerkezetben kationok (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}) jelenlétére van szükség, mivel a Si^{4+} mellett az Al^{3+} is 4-es koordinációs számmal szerepel. Ennek következtében negatív töltéstöbblet alakul ki, amely kiegyenlítésére kationok (elsősorban alkáli fémionok) épülnek be a szerkezetbe. A poliszialátok lánc és gyűrű alakú polimerek. A poliszialátok szerkezetét az alábbi képlettel jellemezhetjük (*Davidovits 1988b, 1991*):



ahol

- M: kation a töltés kiegyenlítéshez, leggyakrabban Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ;
- n: polikondenzáció foka;
- z: a Si/Al moláris arány, értéke 1, 2 vagy 3.

A poliszialátok három típusát a Si/Al moláris arány alapján különböztetjük meg. Ha a moláris arány Si/Al =1, akkor poli-szialátról (-Si-O-Al-O-), ha Si/Al =2, akkor poli-szialát-sziloxoról (-Si-O-Al-O-Si-O-), és ha Si/Al=3, akkor poli-szialát-disziloxoról (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) beszélünk (*1. ábra*) (*Davidovits 1991*).



1. ábra A poliszialátok típusai (Zhuang et al. 2016)

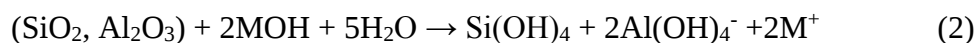
Ugyanakkor a geopolimerek a fentebb említett szialát csoportokon túl az alábbi molekulaegységekből épülhetnek fel (Temuujin et al. 2015):

- P-O-P-O- foszfát, poli(foszfát)
- P-O-Si-O-P-O- -foszfo-sziloxo, poli(foszfo-sziloxo)
- P-O-Si-O-Al-O-P-O- foszfo-szialát, poli(foszfo-szialát)
- (R)-Si-O-Si-O-(R) szerves-sziloxo, poli-szilikon
- Al-O-P-O- alumino-foszfo, poli(alumino-foszfo)
- Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- ferro-szialát, poli(ferro-szialát)

A geopolimerizáció exoterm folyamat, amely során az oligomerek (dimerek és trimerek) összekapcsolódásával építik fel a háromdimenziós makromolekula szerkezetet (Davidovits 1988b).

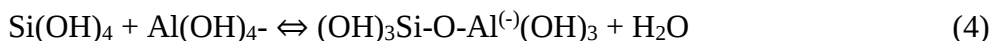
A geopolimerizáció folyamata négy fő lépésre osztható fel (Giannopoulou és Panias 2007):

Első lépésben a szilárd aluminoszilikátokból az erősen lúgos vizes oldat hatására Si és Al oldódik ki. Vagyis víz jelenlétében a felületen lévő fémionok az alumínium-szilikátokból a vízmolekulákhoz kapcsolódhatnak és szilanol, illetve Al-OH csoportok képződhetnek. Az oldatban lévő alumínium- és szilíciumionok felszabadulnak, majd komplexeket képeznek. A kiindulási anyagból származó Si és Al oldódását a következő kémiai egyenlettel (2) írhatjuk le:



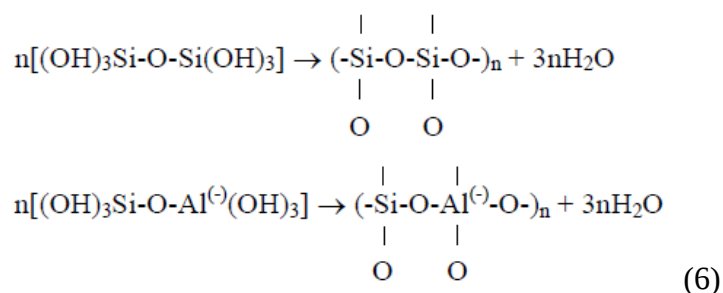
ahol M= Na vagy K.

Második lépésben a vizes fázisban kialakulnak a Si és/vagy Si-Al oligomerek. A Si és az Al koncentrációja fokozatosan nő a vizes fázisban, míg a képződött hidroxí-komplexek között kémiai reakciók játszódnak le. A reakciók olyan geopolimer prekursorok képződését eredményezik, amelyek Si-O-Si és Si-O-Al típusú polimer kötésekből állnak.



Lúgos vizes fázisban oldódó szilikátok jelenléte kedvez az oligomerek képződésének és növelik a Si-koncentrációját.

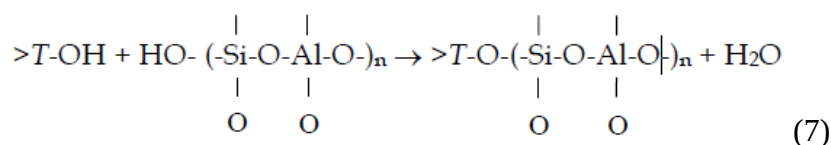
A harmadik lépésben az oligomerek polikondenzációja háromdimenziós alumínium-szilikát szerkezet kialakulását eredményezi. Az oligomerek koncentrációjának növekedése polikondenzációval jár, így alakul ki a háromdimenziós szerkezet, ami egy közös oxigént megosztva SiO_4 és/vagy AlO_4 tetraéderek váltakozásából épül fel:



A polikondenzációs reakció során vízmolekulák távoznak a rendszerből. A háromdimenziós szerkezet kialakulásának az az oka, hogy az oligomerek reagálhatnak minden OH^- iont tartalmazó egységgel, láncokat/gyűrűket képezve. Mindaddig, amíg az Al^{3+} ionok 4-es koordinációs számmal vesznek részt a geopolimer szerkezet kialakulásában, a

kialakult negatív töltéstöbblet kiegyenlítésére kationok (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) beépülése valósul meg.

Utolsó lépésben a szilárd szemcsék a geopolimer vázszerkezetben megkötődnek és végül az egész rendszer megszilárdul egy végső, szilárd polimer szerkezetet létrehozva (7. egyenlet) (Giannopoulou és Panias 2007):

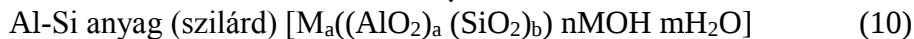
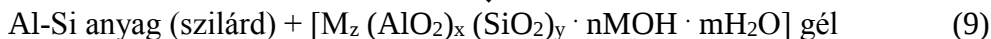
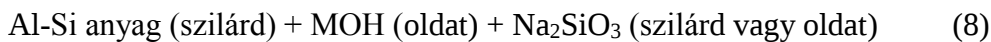


ahol T a felületi Si és Al atomokat jelöli.

A geopolimerizáció lépései tehát magukba foglalják a szilárd aluminoszilikátok oldódását az MOH oldatban (M: alkáli fém), a feloldott Si, ill. Al komplexek diffúzióját vagy transzportját a szemcséfelületről a szemcsék közti térbe, végül a polimerizációt és a mellette adagolt szilikát oldat és Al és Si komplexek által létrehozott gél fázis szilárdulását (Xu és van Deventer 2002).

Mint korábban már említettem, a geopolimerek a zeolitokhoz hasonló kémiai összetétellel, de szobahőmérsékleten vegyes mikroszerkezettel (amorftól a félig kristályos szerkezetig) rendelkeznek. A geopolimerizáció során az aluminoszilikát por lúgos oldattal keveredve pasztát képez, ami a geopolimerizációs reakciók során gyorsan átalakul szilárd geopolimerré. Éppen ezért nincs elegendő idő ahhoz, hogy a gélből vagy pasztából jól kristályosodott szerkezetű anyag jöjjön létre. A rövidebb kötési és szilárdulási idő után a geopolimerek szorosan illeszkedő polikristályos szerkezetet alakítanak ki, ezáltal jobb mechanikai tulajdonságokat biztosítva a zeolitnál, amelyek kisebb sűrűségűek és elsősorban kalitkászerű kristályos szerkezettel jellemezhetők. További különbség, hogy a geopolimerek előállításához alacsonyabb hőmérséklet szükséges, mint a zeolitok képződéséhez. A zeolitok képződését befolyásoló tényezők közé tartozik a hőmérséklet, a pH és a kationok beépülése, amelyek a geopolimerek kialakulásában is fontos szerepet játszanak (Xu 2002, Komnitsas és Zaharaki 2007, Rao és Liu 2015).

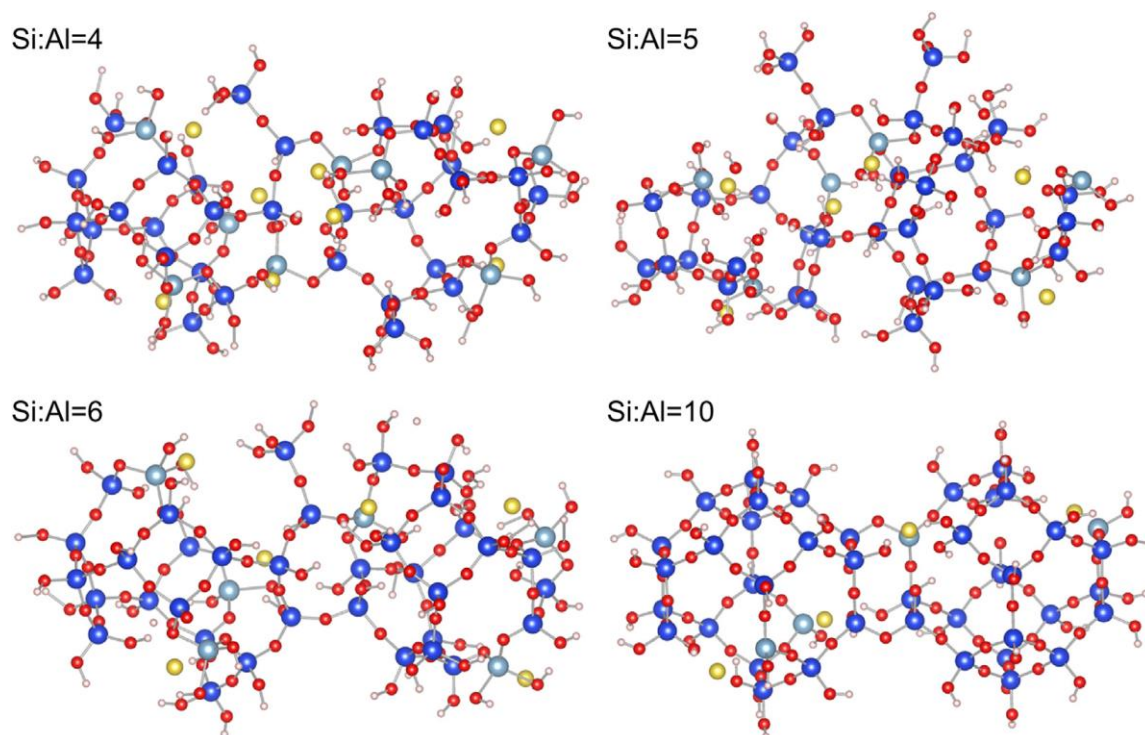
Xu és van Deventer szerint az aluminoszilikát ásványok geopolimerizációja közben lejátszódó polikondenzációs folyamatok az alábbi reakciókkal írhatók le (Xu és van Deventer 2000):



A (8)-as és (9)-es reakcióban felhasznált Al-Si anyag(ok) mennyisége függ a szemcsemérettől, az Al-Si anyag(ok) oldódásának mértékétől és a lúgoldat koncentrációjától. Az $[\text{M}_x (\text{AlO}_2)_y (\text{SiO}_2)_z n\text{MOH} m\text{H}_2\text{O}]$ gél mennyisége elsősorban az aluminoszilikát anyag oldódásának mértékétől függ.

Összességében megállapítható, hogy véleményünk szerint a geopolimerizáció során legfőbb lépés a kiindulási anyagok oldódása, amelynek kettős szerepe van. Egyrészt a képződő poliszialát vegyületek felszabadulnak a kiindulási anyagokból hasonló módon, mint a zeolitok képződésénél (*Grutzeck és Siemer 1997*), másrészt az oldódás aktiválja a felületet és beindítja a kötési reakciókat, jelentősen hozzájárulva a szerkezet végső szilárdságához. Az oldódási lépés mértéke, továbbá más komponensek részleges vagy nem oldódása és ebből fakadóan kifejtett hatása a geopolimerizációs folyamatokban még nem teljesen ismert.

Az utóbbi években több tanulmány is megjelent, amelyben a geopolimerek szerkezetét elméleti módszerekkel, szimulációkkal próbálták modellezni (*White et al. 2010, 2012, Bagheri et al. 2016, Sadat et al. 2016*). Kolezynski és mtsai (2018) tanulmányukban különböző Si/Al arányú geopolimerek szerkezetét modellezték, amelyeket ténylegesen előállított geopolimerekével hasonlították össze. A különböző alakú (rendezettségi fokú és szerkezeti nyitottságú) és méretű, valamint eltérő Si/Al arányú klaszterek vizsgálati eredményei alapján megállapították, hogy a nyitottabb (azaz kisebb számú szabályos gyűrűből vagy nagyobb szerkezeti elemből felépülő) klaszter nagyobb eltérést mutatott a kísérleti spektrumoktól, ami arra utal, hogy a valódi geopolimerek pórusokat tartalmaznak, de ugyanakkor tömör és helyileg nagyon rendezett struktúrával is rendelkeznek. A 2. ábrán különböző Si/Al arányú klaszterek szerkezeti modelljei láthatók.



2. ábra Különböző Si/Al arányú (4; 5; 6 és 10) klaszterek szerkezeti modelljei (Kolezynski et al. 2018)

2.2.3. Geopolimerek felhasználása

A geopolimerek mesterségesen előállított kőzeteknek tekinthetők, amelyek a hagyományos portlandcementétől eltérő szerkezetüknél és kötési mechanizmusuknál fogva olyan különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, mint (Duxson et al 2007):

- rendkívül jó mechanikai szilárdság,
- jó kopásállóság (különösen, ha PTFE (politetrafluor-etilén) töltőanyaggal keverik össze (Wang et al. 2005),
- gyors és szabályozható kötési és szilárdulási idő (Lee és van Deventer 2002a),
- tűz- és hőállóság (akár 1000 °C-ig) mérgező gázok emissziója nélkül (Lyon et al. 1997, Davidovits 1991, Rickard és van Riessen 2014, Bakharev 2006),
- különböző savakkal és sós oldatokkal szembeni nagyfokú ellenállóság (Davidovits 1991),
- alacsony zsugorodás és hővezető képesség (Duxson et al. 2006b, Rickard és van Riessen 2014),
- jó tapadásképeség régi és új betonfelületekhez, acélhoz, üveghez, kerámiához (Bell et al. 2005).

További jellemzőjük, hogy kötésük során szinte alig változtatják térfogatukat, formába önthetők, alakíthatók, szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken kötnek és kötési idejük tág határokon belül változtatható (*Mucsi et al. 2012*).

Az előállításukhoz jóval kisebb energia szükséges, mint amit a hagyományos kötőanyaggyártási technológia igényel. A geopolimerek elsődleges alkalmazási területei elsősorban a portlandcement alapú építőanyagok alternatívájaként jöhetnek szóba, úgymint (*Komnitsas és Zaharaki 2007, Mucsi et al. 2012*):

- járólapok gyártása,
- dekoratív kőelemek, épületek restaurációja,
- hőszigetelésre alkalmas habosított geopolimer panelek gyártása,
- tűzálló tárgyak előállítása,
- geopolimer cement és beton készítése,
- falazó és szigetelő téglák gyártása,
- önthető út- és járdarétegek kialakítása,
- tetőfedésre alkalmas üvegszálak kompozit anyagok, tűz- és hőálló bevonatok (pl. tűzálló fapanelek) készítése,
- csempék, homlokzati díszek, finomkerámiai termékek előállítása,
- napkollektorokban felhasználható szerkezeti anyagok gyártása.

Alkalmasak lehetnek továbbá:

- „high-tech” gyantarendszerek készítésére,
- radioaktív hulladékok immobilizálására (*Provis és van Deventer 2009*),
- veszélyes hulladékok (pl. nehézfémek) immobilizálására (*Provis és van Deventer 2009*),
- tűzálló high-tech alkalmazásokra (repüléstechnika, autóipar) (*Davidovits 2002*).

A fenti példákból látható, hogy a geopolimerek az építőipartól a csúcstechnológiai alkalmazásokig nagyon sok területen helyettesíthetik a már ismert szerkezeti anyagokat. Az így előállított építőanyag alacsony energiaszükségleténél fogva a primer nyersanyagforrásaink megőrzésén túlmenően, az ipari hulladékok ártalmatlanítással egybekötött hasznosítását is lehetővé teszi, amelynek végeredménye egy gazdaságilag értékes építőipari végtermék.

2.3. Geopolimer habok előállítása, tulajdonságai, alkalmazása

A természetes aluminoszilikátokból, ipari melléktermékekből, kalcinált agyagásványokból vagy ezek kombinációjából, alkáli aktiváló szerrel való oldási reakcióval előállított geopolimerekből, különböző habosítási eljárásokkal porózus geopolimerek, úgynevezett geopolimer habok állíthatók elő.

2.3.1. Habosítási eljárások, módszerek

Az alábbiakban a geopolimer habok előállítására alkalmazható habosítási eljárásokat ismertetem, amelyek rendszerezésének alapját Bai és Colombo (2018) csoportosítási rendszere adta.

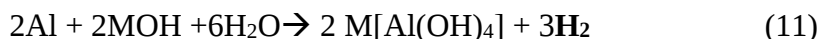
Közvetlen habosítási módszer

A porózus geopolimerek előállításánál leggyakrabban alkalmazott módszerek közé tartozik (angolul „direct foaming method”). Az eljárás lényege, hogy a geopolimer zagyba levegőt vagy egyéb gázt juttatnak fizikai vagy kémiai úton, ezáltal ún. „nedves” habot hozva létre, amely adott hőmérsékleten megszilárdulva porózus szerkezetű szilárd testet eredményez. A habok termodinamikailag általában nem stabilak a folyadék-gáz vagy gáz-szilárd-folyadék fázis határfelületeinek szabadenergiája miatt, amely a „nedves” habban olyan folyamatokat eredményez, amelyek a gázbuborékok növekedéséhez vezetnek és végül a folyadékfilm elvékonyodása majd szakadása következtében a hab összeomlik. Gázdiffúzió következik be a különböző méretű és különböző gázkoncentrációjú buborékok között. A „nedves” habban folyamatosan ún. Ostwald érés és a buborékok koaleszcenciája megy végbe a folyadék/zagy-levegő rendszer Gibbs-féle szabadenergiájának (szabadentalpiájának) minimalizálása érdekében. Az Ostwald érés a különböző méretű buborékok között fellépő eltérő Laplace-nyomás által kiváltott folyamat (Henon et al. 2013). Ennek eredményeként a végső porózus geopolimer testben igen nagyméretű (több száz mikronos) és széles mérettartományú pórusok lehetnek jelen. E jelenség elkerülése érdekében stabilizáló szereket (felületaktív anyagokat, szemcséket vagy szálakat) adagolnak a szuszpenzióhoz vagy folyadékhoz. A homogén szuszpenzióban (vagy folyadékban) a gáz keletkezése kémiai habosítószer hozzáadásával (kémiai habosítás) vagy fizikai úton (pl. keveréssel) levegő vagy más gáz bevitelével valósítható meg (Bai és Colombo 2018).

A kémiai habosítószer közös tulajdonsága, hogy kémiai reakció vagy termikus bomlásuk során gáznemű anyagot (pl. H_2 , O_2 gázt) és egyéb reakcióterméket hoznak létre.

A habszerkezet kialakításához leggyakrabban használt habosítószerkezet a fémporok, (mint pl. alumínium (*Hlaváček et al. 2015, Rickard és van Riessen 2014, Sanjayan et al. 2015, Abdollahnejad et al. 2015, Abdullah et al. 2012a*) és szilícium por (*Mardi et al. 2013*)), szilícium-karbid (SiC) (*Prud'homme et al. 2015, Gualtieri et al. 2016, Skvara et al. 2014*), FeSi ötvözet (*Skvara et al. 2014*), szilikapor (*Skvara et al. 2014, Prud'homme et al. 2010, 2011, Henon et al. 2013*), hidrogén-peroxid (H₂O₂) (*Vaou és Panias 2010, Abdollahnejad et al. 2015, Ducman és Korat 2016, Abdullah et al. 2012a*), nátrium-hipoklorit (NaOCl) (*Böke et al. 2015, Nyale et al. 2013*) vagy nátrium-perborát (NaBO₃) (*Abdollahnejad et al. 2015*).

A fémporok (Al, Si por) és a lúgos aktiváló szer (KOH vagy NaOH oldat) közötti reakció gyorsan lejátszódó, nagy hőfejlődéssel járó (exoterm) folyamat. A reakció során hidrogén gáz keletkezik (11. és 12. reakcióegyenletek), amely a geopolimer paszta habosodását okozza (*Hlaváček et al. 2015, Skvara et al. 2014, Bai és Colombo 2018*).



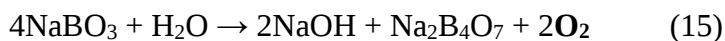
ahol M=Na vagy K.

A reakció eredményeként gyorsan - az Al por mennyiségétől függően akár 1-2 perc alatt - megszilárduló habszerkezetű terméket kapunk.

A H₂O₂ termodinamikailag instabil, könnyen bomló vegyület. Bomlása során víz és oxigén gáz keletkezik (13. reakcióegyenlet), és ez utóbbi játszik szerepet a paszta habosításában (*Vaou és Panias 2010*).



Egyéb habosítószerkezet használata esetén a következő reakciók játszódnak le (*Bai és Colombo 2018*):

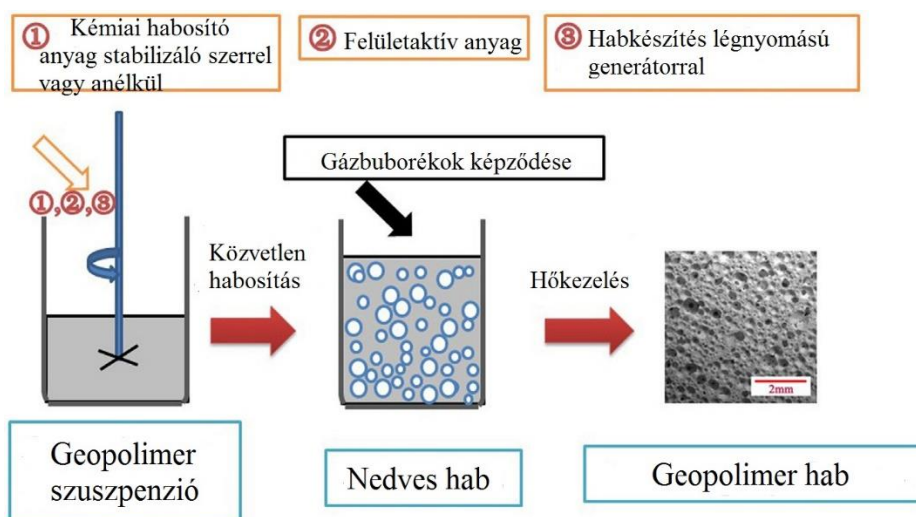


A kis viszkozitású geopolimer szuszpenzióból előállított „nedves” hab stabilizálására különböző habstabilizátorokat (felületaktív anyagokat) kevernek a szuszpenzióba, amelyek hidrofil végükkel, a vizes fázissal érintkezve, a gázbuborékok felületén adszorbeálódnak, ezáltal csökkentve a gáz/szuszenzió rendszer határfelületén fellépő felületi feszültséget vagy felületi energiát. Felületaktív anyagok a hidrofil csoport jellege szerint anionos, kationos, nem-ionos és amfoter anyagokként csoportosíthatók (*Cilla et al 2014a, Bai és Colombo 2018*), amelyek jellegük alapján befolyásolják a habok morfológiáját, pórusszerkezetét (pórusméretet és azok eloszlását, valamint a szomszédos pórusok közötti kapcsolat mértékét, azaz a nyitott és zárt pórusok arányát).

Geopolimer prekursorokat tartalmazó szuszpenzió esetén, amelyben többféle ion van oldva (K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , SiO_4^{2-}), a nem-ionos felületaktív anyagok erőteljesebb hatásúak, mivel azok elektromos töltések nélküli hidrofil csoportokat tartalmaznak. Ugyanakkor a „nedves” hab gyorsan gélesíthető, egyszerűen a geopolimerizációs reakció kihasználásával, szerves monomerek vagy más stabilizáló / gélesítő adalékok hozzáadása nélkül (*Cilla et al. 2014a*).

A felületaktív anyagok mellett más adalékok pl. szemcsés anyagok (portlandcement, mészkő (*Skvara et al. 2014*), Ca-sztearát (*Shao et al. 2018, Cui et al. 2018*) vagy szálak anyagok (pl. rizskeményítő, cellulóz, szénszál (*Prud'homme et al. 2015*) vagy polipropilén szálak (*Rickard et al. 2013*) is alkalmazhatók a szuszpenzió reológiájának módosítására, befolyásolva ezáltal a termék végső porozitását és pórusszerkezetét.

A porózus szerkezet a kerámiaiparban használt habosítási eljárásokhoz hasonlóan is létrehozható, amely kialakulását a geopolimer pasztába mechanikus habosítással pl. keveréssel (*Bai et al 2017a, Bai és Colombo 2017*) vagy közvetlenül gázbefúvással (*Ge et al. 2015*) bejuttatott nagy mennyiségű levegő segítségével érik el (fizikai habosítás). Ebben az esetben is a már fentebb említett felületaktív anyagokat használják, amelyet a geopolimer zagyba kevernek a hab stabilizálása végett. A 3. ábra a közvetlen habosítási eljárás folyamatát szemlélteti.



3. ábra Közvetlen habosítási eljárás folyamatábrája (Bai és Colombo 2018)

Cilla és mtsai (2014a) két különböző nem-ionos felületaktív anyagot használtak a habok stabilizálására. A habot a geopolimer zagy különböző sebességű keverésével (800, 1500 és 2000 rpm) állították elő. Eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy azonos előállítási körülmények mellett a két felületaktív anyag használata különböző porozitású, pórusméret eloszlású és eltérő mértékű nyitott pórusokkal rendelkező habot eredményezett.

A felületaktív anyag mellett fontos a megfelelő reológiai (folyási) tulajdonságokkal rendelkező geopolimer zagy (Medri et al 2013, Yang et al 2013, Hung et al. 2014) és a hab létrehozására alkalmas berendezések pl. speciális keverőlapátok (Cilla et al 2014a) megválasztása is.

Előhabosítási módszer

Ez a módszer (angolul „pre-foaming method”) tulajdonképpen a fizikai habosításhoz sorolható. A fentebb már említett habosítási módszertől annyiban tér el, hogy a habot nem közvetlenül a geopolimer zagyban hozzák létre, hanem külön állítják elő, és csak ezt követően keverik össze a zaggal. Ez a módszer kevésbé terjedt el a geopolimer hab előállítására vonatkozóan, melyet a fellelhető relatíve kevés számú szakirodalom is alátámaszt (Abdullah et al. 2012b, Yang et al 2013, Hung et al 2014, Zhang 2014., Zhang et al. 2014, Zhang et al. 2015, Hajimohammadi et al. 2017). Ennek hátterében az áll, hogy a hab elkészítéséhez speciális berendezések, pl. habosító tartály (Yang et al 2013, Hung et al. 2014) vagy légnyomásos habgenerátor (Abdullah et al. 2012b, Zhang 2014, Zhang et al. 2014, Zhang et al. 2015, Hajimohammadi et al. 2017) szükségesek.

A hab előállításához különböző szintetikus, szerves felületaktív anyagot pl. Na-dodecilszulfátot (*Hajimohammadi et al 2017, Zhang 2014, Zhang et al. 2014*), szuperfolyósítót (*Abdullah et al. 2012b*) vagy fehérje-alapú (tojásfehérje) (*Bai and Colombo 2017*) anyagot használnak.

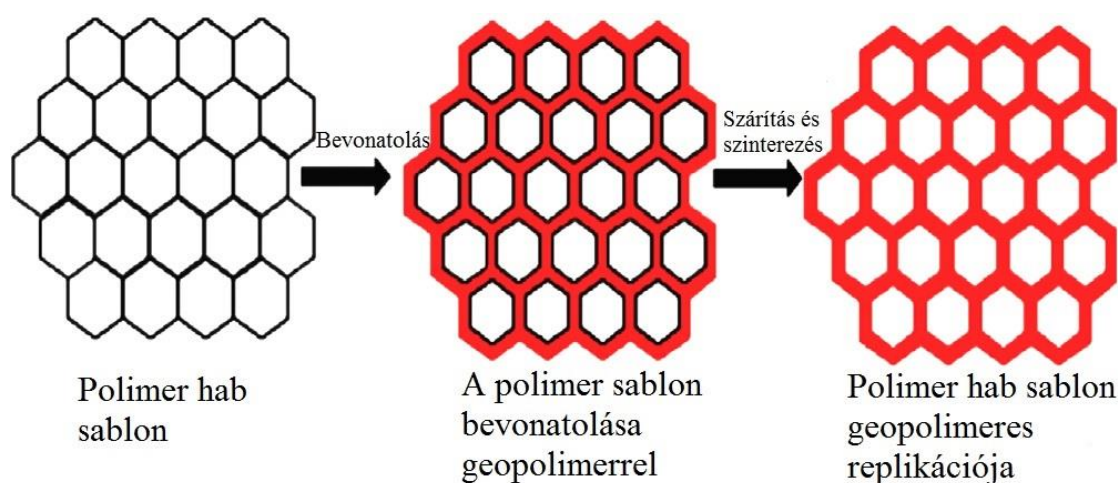
Abdullah és mtsai (*2012b*) ezzel a módszerrel készítettek geopolimer habot. Vizsgálataikhoz habosítószerként szuperfolyósítót használtak, amelyet vízben hígítottak (víz:habosítószer térfogatarány 20:1). Ezután a habot egy erre alkalmas berendezésben állították elő. A kész habot a geopolimer pasztával 2:1 térfogatarányban keverték össze, majd formába öntés után egy részét szobahőmérsékleten, a másikat pedig 24 órán keresztül 60 °C-os hőkezelést követően szobahőmérsékleten tárolták a szilárdságvizsgálat elvégzéséig. Az eredményeik alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a hőkezelt geopolimer habok nagyobb szilárdsági mutatókkal rendelkeztek, mint a szobahőmérsékleten tároltak.

Replikációs (másolási) technika

Kerámiaiparban ezt a módszert már az 1960-as években is használták, amely lehetővé tette az alkalmazott polimer sablonok cellás szerkezetének megtartásával (másolásával) új termékek létrehozását. Ugyanakkor az egyik leggyakoribb módszer is a kerámiahabok ipari gyártására vonatkozóan, mivel olcsó és lehetővé teszi a széles pórusméret-tartománnyal rendelkező szerkezeti elemek előállítását (*Bowen & Thomas 2015, Schmidt et al. 2001*). A replikációs módszer (*4. ábra*) egy celluláris szerkezetű anyag szuszpenzióval (pl. kerámia-suszpenzióval), vagy prekursor oldattal történő impregnálásán (bevonatolásán) alapul, amelynek eredményeként olyan makropórusos terméket kapunk, ami ugyanolyan morfológiát mutat, mint az eredeti (bevonatolt) porózus anyag. Annak érdekében, hogy a szuszpenzió a sablonon maradjon, tixotróp adalékanyagokat (pl. agyagot, karboxi-metil-cellulózt vagy polietilén-oxidot) alkalmaznak hagyományos diszpergálószerrel kombinálva. A szuszpenzióval bevont sablont ezt követően szárítják és pirolizálják (300-800 °C között) majd az így kapott bevonatot anyagtól függően 1100-1700 °C között szinterelik (*Stuart et al. 2006*).

Számos szintetikus (pl. polimer vagy szén hab) és természetes anyagú (korall vagy fa), sejtszerkezettel rendelkező anyag használható sablonként a makropórusos kerámiák előállítására a replikációs technika segítségével. Polimer anyagként leggyakrabban poliuretánt használnak (*Stuart et al. 2006*).

A kerámiaiparban való elterjedése ellenére csak kevés publikáció (Kovářík *et al* 2017) számol be a módszer geopolimer haboknál való alkalmazásáról. Kovářík és mtsai (2017) poliuretán habot (3-6 pórus/cm) használtak sablonként, amelyet metakaolin alapú geopolimer zaggal impregnáltak. Az így kapott geopolimer/poliuretán kompozitokat szárították, majd 4 órán keresztül 1100-1300 °C között szinterelték. A hőkezelés eredményeként olyan porózus szerkezetű terméket kaptak, amely 0,15-0,85 MPa szilárdsággal és 79-88 V/V% közötti nyitott porozitással rendelkezett.



4. ábra Replikációs technika sematikus ábrája (Bowen & Thomas 2015)

Töltőanyag használati módszer (Habképzés ideiglenes töltőanyag használatával)

Bizonyos értelemben a töltőanyag használati módszer (angolul „sacrificial filler method”) is a replikációs módszerek közé sorolható, azzal a különbséggel, hogy míg a fentebb leírt eljárással létrehozott termék habszerkezete a kiindulási sablon szerkezetével megegyező, addig a töltőanyagos módszerrel előállított termék porózus szerkezetét a töltőanyagok eltávolításával érik el. A töltőanyag eltávolítása a kétfázisú (geopolimer mátrix és diszpergált töltőanyag fázisú) kompozitból történhet annak feloldásával (Okada *et al.* 2011, Franchin és Colombo 2015), olvasztásával (Papa *et al.* 2015, 2016a) vagy termikus bomlásával (Okada *et al.* 2011, Franchin és Colombo 2015).

Okada és mtsai (2011) tanulmányukban 12-29 µm átmérőjű és 500 µm hosszúságú politejsav szálakat keverték a geopolimer pasztába 13-28 V/V%-ban. A politejsav szálakat lúgos, hidrotermális, illetve termikus kezeléssel távolították el a politejsav/geopolimer kompozitból. A lúgos kezelést szobahőmérsékleten végezték a kompozitok NaOH oldatba ($p_H=12-14$) merítésével. Hidrotermális kezelésnél a mintákat és az oldatot autoklávban

tárolták 180 °C-on 1 napig annak érdekében, hogy a kompozit a vízgőzzel reagáljon. A töltőanyag termikus bontását a politejsav olvadási (180 °C) és termikus bomlási (350 °C) hőmérséklete alapján kemencében végezték egy napon keresztül 180 vagy 330 °C-on.

Franchin és Colombo (2015) politejsavból háromdimenziós nyomtatással készített sablont használtak geopolimer hab előállítására. Első lépésként a pernyealapú geopolimer zagyt és a politejsav sablont állították elő. Ezután a geopolimert öntőformába töltötték és vákuum (0,1 Pa) alá helyezték 15 percre, majd lezárva 48-72 órán keresztül szobahőmérsékleten tárolták. Ezt követően a politejsav/geopolimer kompozitot 15 M-os KOH oldatba tették 24 órára (72 °C-on), hogy a politejsav sablon feloldódjon. A maradék sablonanyagot forró vízzel kioldották. Ezután a geopolimereket 330 °C-on hőkezelték 24 órán keresztül. A végső termékek 66-71 V/V% közötti makroporozitással rendelkeztek.

Papa és mtsai (2015, 2016a) környezetbarát eljárással készítettek mezopórusú geopolimereket. Az eljárás lényege, hogy a geopolimer pasztához különböző mennyiségben vizet adagoltak és az így kapott geopolimer-víz szuszpenziót megfagyasztották, majd alacsony nyomáson a jég elszublimálásával mezopórusú és lamellás (lemezes) makropórusú termékeket kaptak, amelyek összporozitása 53-83 V/V% között változott.

3D nyomtatási technika - additív gyártási technológia

A közelmúltig az additív gyártási technológiát, amit 3D nyomtatási technikának is neveznek, elsősorban olyan nagy hozzáadott értékű ipari szektorokban alkalmazták, mint a feldolgozó ipar, az orvosbiológia, valamint „high-tech” iparágak. A 3D nyomtatási technika nagy előrehaladást mutat az építőipar területén is, mint pl. 3D nyomtatású hidak (Gosselin et al. 2016) és házak (Holt et al 2019) építése.

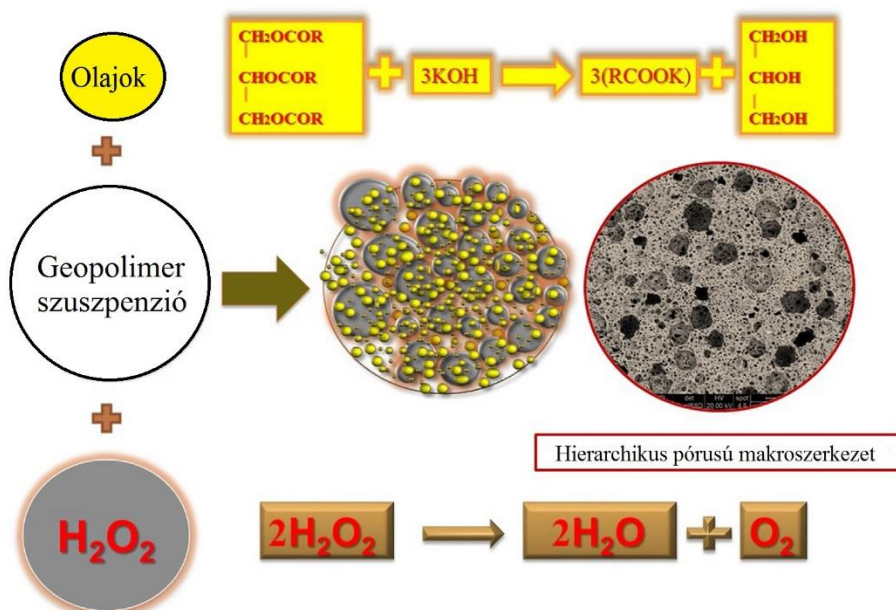
Több tanulmány (Franchin et al. 2017, Zhang et al. 2018, Zhong et al. 2017, Xia és Sanjayan 2016, Bai et al. 2017, Fu et al. 2018) is beszámol arról, hogy az utóbbi időkben egyre inkább elterjedt 3D nyomtatási technikát sikeresen alkalmazták porózus geopolimerek gyártásánál is. E technikának legnagyobb előnye, hogy olyan struktúrák érhetők el, amelyek egyéb, hagyományos módszerekkel nem, így a termék olyan, nem véletlenszerűen kialakított pórusszerkezettel rendelkezhet, amelyben a pórusok mérete, alakja és mennyisége is pontosan szabályozhatóvá válik. A technológia legnagyobb hátránya, hogy az alkalmazott geopolimer paszta viszkozitása (folyási tulajdonsága) idővel megváltozhat, ami nem csak annak bedolgozhatóságát, hanem a termék minőségét is nagymértékben befolyásolhatja.

További eljárások

Medpelli és mtsai (2014) tanulmányukban hierarchikus porozitású geopolimerek fejlesztését mutatták be, triglicerid olajat használva a reaktív emulzió képzéséhez. Az innovatív eljárásban a lúgos geopolimer pasztát növényi olaj hulladékkal, repceolajjal vagy paraffinolajjal keverték össze homogén, viszkózus emulziót képezve, amelyet 60 °C-on hőkezelték. A hőkezelés során az olaj és lúgos oldat között fellépő szappanképző reakció játszódott le vízoldható szappan-, és glicerinnmolekulákat képezve. Ezeket az oldható reakciótermékeket ezután forró vízzel extrahálták, ami - az alkalmazott olaj típusától függően - különböző fajlagos felületű geopolimereket eredményezett.

Glad és Kriven tanulmányukban (2015) olyan nagy porozitású (> 70 V/V%) metakaolin alapú geopolimerek előállításáról számoltak be, amelyek nagymértékben egymásba nyíló és viszonylag szűk pórusméret eloszlásuknak (0,2-10 µm közötti pórusméretnek) köszönhetően elsősorban szűrésre használhatók. Az eljárás során dimetil-sziloxán alkalmazásával egy vékony hidrofób filmréteget hoztak létre a pórusok belső falán, amely a pórusok összeomlása nélküli folyamatos légáteresztést biztosított. A porozitás és pórusméret beállítása a kezdeti víztartalomnak, a hidrofób fázis mennyiségének, a szárítási páratartalomnak és az emulzió stabilitásának szabályozásával történt.

Cilla és mtsai (2014b, 2017) egy újszerű, kombinált eljárással makropórusú geopolimer habokat hoztak létre. A munkájukban H₂O₂ habosítószer alkalmazó szappanképző/peroxid/gélesedési kombinált eljárással (5. ábra) 84-88 V/V% hierarchikus összporozítással, 70 V/V% fölötti nyitott porozítással, és 35,1-63,5 m²/g fajlagos felülettel rendelkező geopolimer habokat állítottak elő. A kombinált eljárással készült termékeket összehasonlítva a csak szappanképző reakcióval vagy csak hidrogén-peroxid használatával előállítottakkal, megállapították, hogy a kombinált eljárás nagyobb mennyiségű nyitott pórussal és jobb gázáteresztő-képességgel rendelkező habok kialakulásához vezetett.



5. ábra Hierarchikus porozitású geopolimer hab létrehozásának mechanizmusa kombinált habosítási eljárással (Bai és Colombo 2018)

2.3.2. Geopolimer habok tulajdonságai

A geopolimer habosodásának mértékét (ezáltal azok tulajdonságait) számos paraméter befolyásolhatja, úgymint az alkalmazott habosítási módszer, a habosítószer és felületaktív anyag mennyisége vagy a kiindulási keverék (geopolimer paszta) viszkozitása (Favier *et al.* 2013, Papa *et al.* 2016a, Franchin *et al.* 2017).

A geopolimer habok a felhasznált alapanyagoktól függően igen változatos fizikai-kémiai, és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Alacsony testsűrűség ($290\text{--}800\text{ kg/m}^3$), relatíve magas szilárdság ($0,4\text{--}20\text{ MPa}$), tűz- és kémiai ellenállóság mellett - porózus szerkezetéből adódóan - jó hőszigetelő tulajdonság ($\lambda=0,03\text{--}0,39\text{ W/mK}$) és tűzállóság is jellemzi azokat (Rickard and van Riessen 2014, Abdollahnejad *et al.* 2015, Hlaváček *et al.* 2015, Sanjayan *et al.* 2015, Bajare *et al.* 2014, Dembovska *et al.* 2017).

A fentebb említett tulajdonságokon túl jó hangszigetelő (Zhang *et al.* 2015, Hung *et al.* 2014, Papa *et al.* 2016a, 2016b), nagy vízfeltevő- (Bajare *et al.* 2014, Yang *et al.* 2013, Dembovska *et al.* 2017) és vízmegtartó képességgel (Okada *et al.* 2009) is rendelkeznek.

A késztermék porozitása annak számos tulajdonságát (úgymint testsűrűség, nyomószilárdság, hővezető képesség stb.) befolyásolhatja. A kerámiaanyagok, illetve természetes kövek nyomószilárdsága és porozitása közötti kapcsolatot számos tudós

vizsgálta már (*Balshin 1949, Ryskewitch 1953, Schiller 1959, Hasselman 1963*), akik kísérleti eredményekre alapozva a kapcsolat leírására számos egyenletet javasoltak:

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 - p)^k \quad (\text{Balshin}) \quad (16)$$

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{-p \cdot k} \quad (\text{Ryskewitch}) \quad (17)$$

$$\sigma_p = k \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (\text{Schiller}) \quad (18)$$

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 - k p) \quad (\text{Hasselman}) \quad (19)$$

ahol σ_p : a p porozitású próbatest nyomószilárdsága
 σ_0 : a pórus nélküli próbatest nyomószilárdsága
 p : porozitás (pórusok térfogata a próbatest teljes térfogatára nézve)
 p_0 : porozitás, ahol a nyomószilárdság gyakorlatilag 0
 k : empirikus konstans

Ezek közül leginkább Ryskewitch-féle egyenlet terjedt el, amelyet Rice 1996-ban tovább tökéletesített:

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp(-p b) \quad (20)$$

ahol b a pórus jellemzőitől függő konstans (*Rice 1996*).

Bai és Colombo (2018) tanulmányukban különböző habosítási eljárásokkal készített, eltérő összetételű, porózus, metakaolin alapú geopolimerek porozitását és nyomószilárdság értékét hasonlította össze. Az eredmények alapján arra a megállapításra jutottak, hogy adott összetételű és habosítási módszerrel előállított geopolimer habok nyomószilárdsága a csökkenő porozitás mellett exponenciális növekedést mutatott. Ez a növekedés azonban minden összetételnél eltérő mértékű volt. Általános képlettel nem jellemezhetők, csak a görbék jellege azonos.

Mivel a geopolimer habok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezért hajlamosabbak lehetnek a környezettel való kölcsönhatásokra. A geopolimer habok tartósságának vizsgálatával több tanulmány is foglalkozott (*Bumanis et al. 2017, Hlaváček et al. 2015, Rickard et al. 2013, Delair et al. 2012*). Vizsgálatokat végeztek a geopolimer habok nyomószilárdságában és méretében (tömegében) különböző pH-jú oldatokba (sav, lúg, desztillált víz) merítés után bekövetkező változások meghatározására, a szulfátállóság, valamint fagyasztási-olvasadási ciklusokkal szembeni ellenállóság jellemzésére. Az eredmények azt mutatták, hogy a geopolimer habok tartóssága erősen függ a felhasznált nyersanyagtól és alkáli oldattól, valamint a habok porozitásától.

2.3.3. Geopolimer habok alkalmazása

A fentebb említett tulajdonságaik alapján a geopolimer habok kiválóan alkalmasak hő- és hangszigetelő, valamint tűzálló építőanyagként való felhasználásra, figyelembe véve olyan különleges tulajdonságait is, mint a szerkezeti integritás megtartása és alacsony zsugorodási hajlam tűz esetén. Maximális alkalmazási hőmérsékletük 800-1000 °C között van, ami lényegesen jobb, mint a hagyományos hőszigetelő anyagoké (poliuretán hab: ~120 °C; polisztirol hab: ~80 °C; melamin hab: ~150 °C; üveghab: ~420 °C; üveggypot: ~500 °C; kőzetgypot: 750 °C; perlit: ~750 °C) (*Papadopoulos 2005, Davidovits 2011*). Hőszigetelőként való felhasználása mellett másik ígéretes alkalmazási területe lehet a (szenny)vízisztisztításban szűrőként, membránként vagy adszorbensként történő használata, ami elsősorban a kation-cserélő tulajdonságán alapszik (*Glad és Kriven 2015, Cheng et al 2012, Novais et al. 2016, Lee et al. 2017, Bai and Colombo 2017, Medpelli et al. 2015, López et al. 2013*). Cheng és mtsai tanulmányukban (2012) metakaolin alapú geopolimer habok nehézfém kation (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) cserélő képességéről, Novais és mtsai (2016) membránként alkalmazott metakaolin alapú porózus geopolimerek ólom-megkötő képességéről, López és mtsai (2013) cézium megkötésére alkalmas geopolimer habokról, míg Medpelli és mtsai (2015) az arzén talajvízből történő eltávolítására alkalmas nanopórusú geopolimerekről számoltak be.

Minelli és mtsai tanulmányukban (2016) metakaolin alapú geopolimer hab CO_2 , N_2 és CH_4 megkötő képességét vizsgálva arra a megállapításra jutottak, hogy az kiválóan alkalmas szén-dioxid adszorpciójára, míg N_2 és CH_4 megkötő képessége alacsonyabb értéket mutatott.

A porózus geopolimer a fentebb említett alkalmazásokon túl katalizátor hordozóanyagként (*Strini et al. 2016*) is funkcionálhat.

2.4. Geopolimer kötőanyag és geopolimer beton tömörítése

A beton olyan mesterséges építőanyag, amelyet kötőanyag (cement), víz és természetes vagy mesterséges adalékanyag keverékéből állíthatunk elő. A megfelelően összekevert és formába helyezett keverék laza halmazt képez, melyben a szemcsék közti teret levegő tölti ki. A tömörítés célja a friss beton hézagterfogatának a lehető legkisebb értékre csökkentése a nagyobb fokú teherbíró- és vízzáró képesség elérése érdekében. Ehhez a laza beton szemcséire ható belső erők (súlyerő, súrlódási erő, kapilláris erő) egyensúlyát a tömörítés során úgy kell megváltoztatni, hogy azok hatását legyőzve a szemcsék a lehető legjobban kitöltsék a rendelkezésre álló teret, valamint a levegőt kiszorítsák az anyagból (*Rácz 2008, 2011, 2013*).

A tömörítés hatékonyságát az alkalmazott tömörítő eszköz jellemzői és a tömörítés időtartama határozza meg, ugyanakkor a berendezés kiválasztásakor a tömörítendő keverék tulajdonságait is figyelembe kell venni (*Rácz 2008*).

A beton tömörítése kétféleképpen történhet, kézzel vagy géppel. A használt tömörítési módszer nagyban függ a beton mennyiségétől és állagától. A kisebb mennyiségű, földnedves betont tömöríthetik kézi döngöléssel, csömöszöléssel vagy vibrálással, a nagy mennyiségű, öntött beton esetében elterjedtebb módszer a vibrációs tömörítés (*Molnár 2006*).

A tömörítő hatás fokozása, vagy a felületi hibák csökkentése érdekében egyidejűleg többféle tömörítési módszer is alkalmazható. Az így kombinálható megoldások közül a leggyakrabban a vibrosajtolást, és a vibrohengerlést alkalmazzák (*Rácz 2008*).

Geopolimer kötőanyag és geopolimer beton készítésére elsősorban a széntüzelésű erőművekből származó alacsony Ca-tartalmú pernyét (F-típusú pernyét) vagy metakaolint használnak, de egyéb ipari melléktermékek is alkalmazhatók. Geopolimer beton gyártására adalékanyagként a hagyományos betonkészítésnél használt durva és finom aggregátumok (kavics, homok, zúzott kő, kohósalak stb.) egyaránt alkalmasak.

A cementalapú betonokhoz hasonlóan a geopolimer kötőanyag és geopolimer betonok megfelelő tömörségének elérése érdekében szükséges azok tömörítése is, ami a betontechnológiában alkalmazott módszerekkel végezhető el. Erre a célra elsősorban vibrációs tömörítést (*Wallah és Rangan 2006, Hardjito és Rangan 2005, Rangan 2009, Sanusi et al 2009*) vagy csömöszölést alkalmaznak (*Wallah és Rangan 2006, Hardjito és Rangan 2005, Rangan 2009*), de egyes publikációk nagy nyomással (kompaktálással)

(Živica et al. 2011), illetve extrudálással (Okada et al. 2011) történő tömörítésről is beszámolnak. A bedolgozhatóság javítása szuperfolyósító és/vagy víz további hozzáadásával oldható meg (Wallah és Rangan 2006, Hardjito és Rangan 2005).

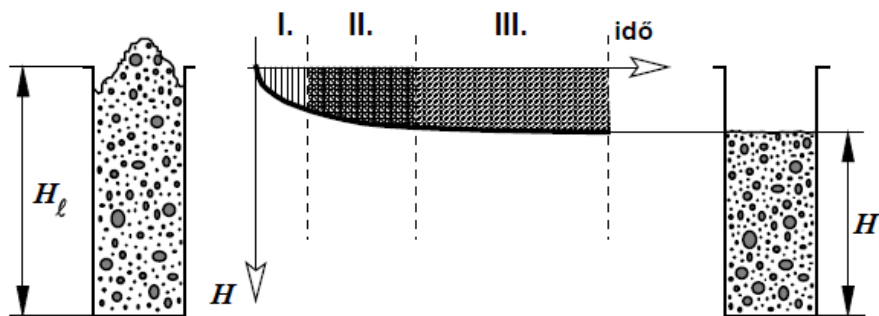
A geopolimer betonok bedolgozhatóságát és nyomószilárdságát jelentősen befolyásolják a betonalkotó anyagok tulajdonságai, ezek betonban lévő aránya valamint a szuperfolyósító és víz mennyisége (Wallah és Rangan 2006, Rangan 2009).

A geopolimerek (és geopolimer betonok) vizsgálatára vonatkozóan külön előírások még nem készültek, így azok minősítése jelenleg a hagyományos betonokhoz hasonló előírások alapján történik. A geopolimer betonok és geopolimerek nyomószilárdságának alakulásában fontos szerepet játszik a hőkezelés ideje és a kezelési hőmérséklet is, mivel magasabb kezelési hőmérséklet növeli a szilárdságukat (Wallah és Rangan 2006, Rangan 2009, Palomo et al. 1999, Chindaprasirt et al. 2007, Okoye et al. 2015, Mucsi et al. 2014b). Azonban túl magas hőmérsékleten (120 °C) való kezelés károsan befolyásolhatja a geopolimerek szilárdságát (Okoye et al. 2015).

Továbbiakban röviden ismertetem a geopolimerek (és betonok) tömörítésére leginkább alkalmazott módszer, azaz a vibrációs tömörítés elméleti hátterét.

Vibrációs tömörítés

A vibrációs tömörítés lényege, hogy a vibrátor mechanikai rezgéséből eredően az egyes szemcsékre periodikusan változó tömegerő hat, amelynek hatására az adalékszemcsék megcsúsznak, ill. legördülnek egymáson. A keverék belső ellenállásának csökkenése miatt a tömörítés kezdeti szakaszában gyors térfogatváltozás figyelhető meg. Ezt a 6. ábra I. szakasza szemlélteti. A tömörítési folyamat II. fázisában a szemcsék kisajtolják maguk közül a cementhabarcsot (és a felesleges vizet), ezért a beton felszíne átnedvesedik. Ezzel egyidőben vagy azt követően a III. szakaszban távoznak el a betonból a kisebb méretű légbuborékok. A levegő eltávozását a légbuborékokra ható felhajtóerő segíti, így erre a folyamatra jellemző, hogy minél kisebb a buborék, annál nagyobb ellenállást kell legyőznie, ezért annál kisebb a felfelé történő mozgásának sebessége (Rácz 2008, 2011, 2013).



6. ábra Tömörödési folyamat szakaszai (Rácz 2011, 2013)

A tömörítéshez szükséges minimális rezgéskitérés amplitúdó a rezgéshullám terjedésének vizsgálatából határozható meg, mely rezgéshullámok a gerjesztő felülettől kiindulva exponenciális jelleggel csökkennek. A csökkenés mértéke függ a rezgésterjedés módjától (térbeli, vonal- vagy síkirányú terjedés), a beton konzisztenciájától, a rezgés frekvenciájától, valamint az adalékanyag minőségétől (Rácz 2008, 2011). A vibrálás hatósugara (hatósugara) azzal a rezgéskitérés amplitúdóval adható meg, amelynél kisebb érték esetén a beton már nem tömöríthető. Ezt a legkisebb rezgéskitérés igényt azonban számos tényező (betonjellemzők, rezgés frekvenciája, tömörítési idő) befolyásolja.

A vibrációs asztalok, a zsalurázó vibrátorok és a felületi vibrátorok használata esetén a rezgésterjedés vonalirányúnak tekinthető, míg rúd-vibrátoroknál a rezgéshullámok síkirányú terjedése jellemző.

A tömörítés során a rezgés frekvenciájának (rezgésszámnak) és a tömörítési időnek helyes megválasztása is fontos tényező. A nagyobb méretű szemcsék tömörítése alacsonyabb, a kisebbek magasabb rezgésszámot igényelnek. Az optimális frekvencia a betonelem alakjától, méreteitől, és a benne elhelyezett acélbetétek sűrűségétől is függ, míg a tömörítéshez szükséges időt a vibrátor rezgésjellemzőin kívül a beton tulajdonságai (adalékszemcsék mérete és szemeloszlása, konzisztencia, cementhabarcs mennyisége), valamint az elem mérete és alakja is befolyásolják (Rácz 2008).

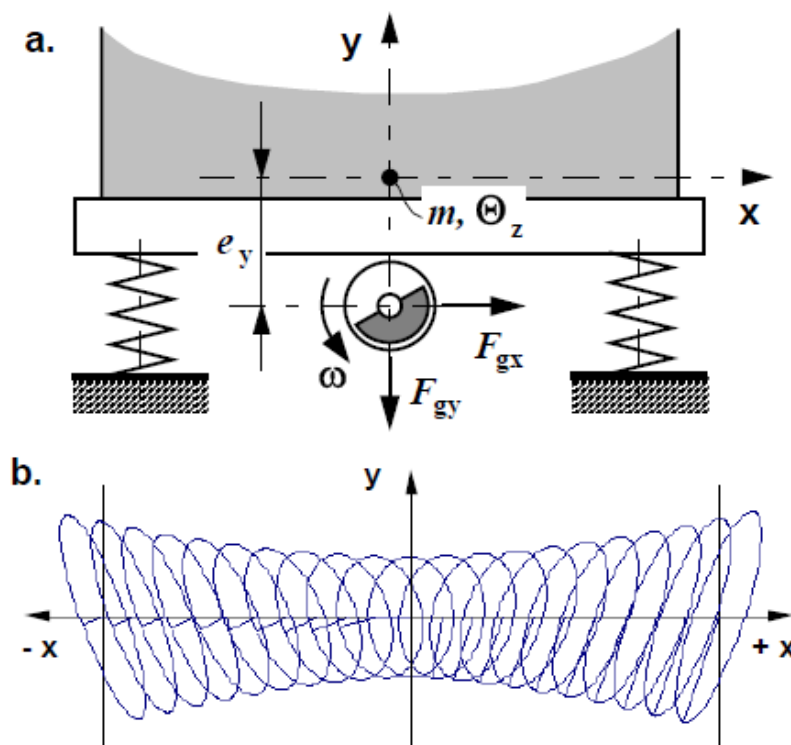
A vibrációs tömörítő berendezések alapvetően két, különböző funkciót ellátó részből állnak: a mechanikai rezgést létrehozó gerjesztő egységből, és a rezgést a betonnak átadó szerkezeti elemből. A betontömörítő vibrátorok csoportosítása a rezgés előállítási módja, a létrehozott gerjesztés jellege, valamint a rezgésátadás módja szerint történhet. A különböző betontömörítő berendezések szerkezeti kialakítása elsősorban a rezgésátadás módjától függ, de ez határozza meg az egyes tömörítő gépek alkalmazási területét is. Ennek megfelelően a

vibrációs asztalokat elsősorban a kis és közepes méretű betonelemek tömörítésénél alkalmazzák (Rácz 2013).

Vibrátor asztalos tömörítés során a betonelem sablonját egy rugókra támaszkodó, gerjesztő egységgel felszerelt asztallapra helyezik, majd azt a beton folyamatos beadagolása mellett vibrálják. A vibrációs asztalok szerkezeti kialakítása nagymértékben függ az adott termék méretétől, a gyártósablonjának kialakításától, és az adott gyártási technológiától is. A gerjesztés jellege szerint a vibrációs asztalok lehetnek: függőleges síkban irányított gerjesztésűek (a gerjesztést 2 gerjesztő egység ellentétes irányú forgatásával vagy elektromágneses gerjesztő egységgel hozzák létre), vagy körgerjesztésűek (egy gerjesztő egység) (Rácz 2013).

A vibrációs asztalok rezgésének jellege csak abban az esetben azonos a gerjesztés jellegével, ha a gerjesztő erő mindenkor keresztülmegy a rendszer tömegközéppontján. Ellenkező esetben az asztallap nem a saját síkjával párhuzamos (transzlációs) mozgást, hanem „billegő” mozgást végez (Rácz 2013).

A körgerjesztésű vibrációs asztaloknál – szerkezeti okok miatt – a gerjesztő egységet nem lehet a tömegközéppontban elhelyezni. Ennek következtében a harmonikusan változó gerjesztő erő mellett, egy harmonikusan változó nyomaték (7/a. ábrán: $e_y \cdot F_{gx}$) is létrejön. A gerjesztőnyomaték miatt kialakuló szögelfordulás, és a gerjesztő erő hatására létrejövő x és y irányú elmozdulás eredőjeként az asztallap egyes pontjai nem kör, hanem változó nagyságú és tengelyirányú ellipszis mentén mozognak (7/b. ábra). A változó rezgésjellemzők miatt az asztalhoz rögzített sablonban elhelyezett beton a középső keresztmetszetből – az egyre nagyobb tömegek hatására – kifelé, a sablonoldalak felé kezd el áramlani. Ennek következtében alakulhat ki a betonfelszínnek a 7/a. ábrán látható alakja, melynek elkerülése érdekében - különösen széles betonelemek esetén - felszíni utókezelést kell alkalmazni (Rácz 2011, 2013).



7. ábra Körgerjesztésű vibrációs asztal rezgése (Rácz 2013)

2.5. Mechanikai aktiválás

Az erőműi pernyét széles körben alkalmazzák geopolimerek előállítására. A felhasználása során legnagyobb problémát az alapanyag inhomogenitása továbbá alacsony reaktivitása jelenti. A pernye minőségének javítása különböző eljárástechnikai műveletekkel (pl. aprítással, osztályozással, homogenizálással) megoldható, míg az alacsony reaktivitás fokozására mechanikai aktiválás alkalmazható. Smekal (1952) a mechanikai aktiválást a mechanikai energia által befolyásolt eljárásnak definiálta, amely növeli a rendszer kémiai reakcióképességét a kémiai összetétel megváltoztatása nélkül.

A mechanikai aktiválás lehetőséget nyújt a reaktivitás módosítására a nyersanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak változtatása révén, megváltoztatva az anyag kristályszerkezetét (amorfizáció), felületi tulajdonságait anélkül, hogy megváltoztatnánk az anyag kémiai összetételét. Számos mechanikai aktiválási forma létezik, melyből a legfontosabbak a következők (Juhász és Opoczky 2003):

1. Mechanikai diszpergálás (szemcseméret csökkentés), ahol a megnövekedett reaktivitás a nagyobb fajlagos felület eredménye.

2. Felületaktiválás, ahol a fajlagos felület mellett a fajlagos felületi szabadenergia is megváltozik, vagyis a mechanokémiai reakciók a szemcse felületén játszódnak le.

3. Mechanokémiai (szerkezeti) aktiválás, amikor is a fajlagos felület és a fajlagos felületi szabadenergia növekedése mellett csökken a kristály rácsenergiája is (kristályrácsstorzulás következik be, vagy az anyag amorffá válik), vagyis a szemcse belsejében szerkezeti átrendeződések zajlanak le.

Törésmechanikai szempontból a mechanikai igénybevétel hatására feszültséggel rendelkező területek keletkeznek. Az így átvitt mechanikai energiát az anyag rugalmasan tárolja, amely különböző relaxációs csatornákon keresztül felszabadulva olyan másodlagos folyamatokkal járhat, mint pl. hőfelszabadulás, új és reaktív felületek keletkezése, hibahelyek felhalmozódása, metastabil polimorfok keletkezése, valamint kémiai átalakulások és a szilárd anyag amorfizációja (*Boldyrev 2006*).

A mechanikai aktiváláshoz szükséges igénybevételeket elsősorban nagy energiasűrűségű malmokban (pl. bolygómalomban vagy rezgőmalomban) hozhatunk létre, amelyekkel nem csak az anyag felületi tulajdonságait, de a szerkezetét is megváltoztathatjuk (*Boldyrev et al. 1996, Boldyrev 2006, Mucsi 2016*). A malmok üzemeltetése száraz vagy nedves üzemmódban egyaránt lehetséges.

Az őrlés folyamatára jellemző, hogy az anyag szemcseméret csökkenése (finomodása) egy adott diszperzitás fok elérése után lelassul, gyakran a szemcseméret növekedése, azaz az őrlemény durvulása következik be, fellép az aggregáció, agglomeráció jelensége (*Juhász és Opoczky 2003*).

A szilikát- és aluminoszilikát alapú anyagok (pl. klinker, pernye, salak) többsége aggregálódásra és agglomerációra hajlamos, ezért döntő fontosságú a részecskék közötti adhéziós erők csökkentése, megszüntetése, amelyek különböző felületaktív anyagokkal, úgynevezett őrlési segédanyagok adagolásával valósíthatók meg (*Juhász és Opoczky 1990*).

2.6. Zagyok és paszták reológiájának alapjai

A reológia különféle anyagok folyási és deformációs tulajdonságainak leírására alkalmas tudományág. A viszkozitás (vagy belső súrlódás) egy gáz vagy folyadék belső ellenállásának mértéke a csúsztató feszültséggel szemben. A gyakorlatban előforduló folyadékok jelentős részére érvényes a Newton-féle folyadéksúrlódási törvény, amely kimondja, hogy lamináris áramlásban az áramvonalakkal párhuzamos rétegekben keletkező

súrlódási (csúsztató) feszültség (τ) egyenesen arányos a deformációsebességgel (du/dy), vagy más néven a sebességgradienssel (γ).

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (21)$$

ahol $\gamma = du/dy$ a sebességgradiens, más néven nyírási sebesség (Tarján 1997).

Azokat a folyadékokat vagy szuszpenziókat, amelyek folyása nem írható le Newton-féle súrlódási törvénnyel nem-newtoni folyadékoknak nevezzük. A viszkózus reológia jellemezhető, mint időtől függő vagy időtől független, és mint newtoni vagy nem-newtoni. A nem-newtoni reológia nem írható le a newtoni lineáris egyenlettel. A reológiai paraméterek anyagtól függő tényezők, amelyek jellemzik az adott fluidumot. A mérnöki gyakorlatban a következő reológiai modellek és paraméterek használatosak (2. táblázat) (Faitli 2012).

2. táblázat Folyási modellek (Faitli 2012)

Folyási modell	Anyagegyenlet	Reológiai paraméter	Egyenlet száma
Newtoni	$\tau = \mu \cdot \gamma$	μ - abszolút viszkozitás	(22)
Bingham plasztikus	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \gamma$	τ_0 – nyugalmi határfeszültség η – merevségi tényező	(23)
Hatványfüggvénnel jellemezhető $m > 1$ pszeudoplasztikus $m < 1$ dilatáló	$\tau = K \cdot \gamma^m$	κ – konzisztencia index m - hatványkitevő	(24)
Reálpasztikus	$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^m$	τ_0 – nyugalmi határfeszültség κ – konzisztencia index m - hatványkitevő	(25)

A szilárd anyag és folyadék keverékei a szuszpenziók és a zagyok. A paszta tulajdonképpen nagy szilárdanyag koncentrációjú szilárd-víz keverék. A szilárdanyag-

tartalomtól függően megkülönböztetünk zagyot (hígzagy vagy sűrűzagy), pasztát és szűrőlepenyt, azonban ezekre vonatkozó egységes osztályba sorolási rendszer még nem alakult ki. A híg zagyok, vagy zagyok olyan szilárd – víz keverékek, amelyek meghatározott folyási viselkedéssel jellemezhetők. A szűrőlepeny kifejezés elsősorban a szűréssel történő víztelenítéskor létrejövő, a szűrő felületére tapadó, alacsony víztartalmú szilárd – víz keverékek megnevezése, míg a paszta keverékállapot a zagy és a szűrőlepeny közé tehető (*Gombkötő 2008*). Jewell (2002) szerint, ez a keverékállapot-változás leírható egy kontinuumként, ahol a kezdeti híg állapottól kiindulva a kvázi homogén folyadéknak nincs ellenálló képessége a nyírófeszültségekkel szemben és folyik. A szilárd rész arányának növelésével elérünk egy pontot (ún. gélpont), ahol a szilárd-víz keverék már számottevő nyírószilárdsággal jellemezhető. A szilárdanyag koncentráció további növelésével a nyírószilárdság tovább nő, és a szerzők szerint így a nyírószilárdság kiválóan alkalmas a zagy – paszta – szűrőlepeny átmenetek határértékeinek a definiálására. Ipari tapasztalatok alapján azt a javaslatot tették, hogy a paszta az a keverék, ahol a massa folyásához szükséges határnyírófeszültség eléri a 200 ± 25 Pa-t (*Gombkötő 2008*).

Egy másik megközelítés alapján (*Pashias et al. 1996*) a nagy szilárdanyag koncentrációjú keverék paszta jellegének megállapítására szolgálhat az ún. „Slump Cone Test”, vagy roskadási kúp teszt, amelyet eredetileg betonok konzisztenciájának meghatározására alkalmaznak. A teszt lényege, hogy a szabványos, 305 mm magas csonkakúp vizsgáló eszközt feltöltik a vizsgálandó keverékkel, megakadályozva töltés közben a keverék alul történő elszivárgását. Ezt követően az eszközt eltávolítva az anyag összeroskad és a keverék nyírószilárdságára jellemző magasságon áll be. A vizsgálat alapján paszta az anyag, ha a roskadt kúp magassága 200-250 mm között van felszín alatti alkalmazások (pl. bányaureg tömedékelés) esetén, míg felszíni alkalmazáskor ez a határérték 150-200 mm-re módosul. Gombkötő doktori értekezésében (2008) többek között különböző szilárd anyagból (pernye, üveghomok liszt, bentonit) készült nagy koncentrációjú zagyok ($c_v < 50$ V/V%) roskadási vizsgálatával foglalkozott. Az eredmények alapján arra a megállapításra jutott, hogy pasztának tekinthető a keverék, ha a teszt során kapott roskadt kúp magassága meghaladja az eredeti kúpmagasság 50%-át.

2.7. Megállapítások, következtetések a szakirodalmi kutatás alapján

A szakirodalmi kutatás alapján a következő megállapítások tehetők:

- Geopolimerek és geopolimer habok készítésére különböző elsődleges nyersanyagok (pl. kaolin), ipari melléktermékek (pl. erőműi pernye, salak), és kalcinált agyagásványok (pl. metakaolin) egyaránt alkalmasak.
- A geopolimer kötőanyag és geopolimer beton tömörítésére a betontechnológiában alkalmazott módszerek használhatók, úgymint csömöszölés, döngölés, vibrációs tömörítés. Ugyanakkor a geopolimer tömörségének növelése kompaktálással is megoldható.
- A geopolimerek előállítása során használt alapanyagok reakcióképessége mechanikai aktiválással fokozható, ezáltal a kapott geopolimer termékek szilárdsága növelhető.
- Geopolimer hab előállítására számos habosítási eljárás ismert, úgymint kémiai habosítás (habosítószer -elsősorban fémper, illetve hidrogén-peroxid- alkalmazása), fizikai habosítás (geopolimer pasztába történő levegő bevezetése keveréssel és felületaktív anyagok használata a hab stabilizálására).
- A geopolimer habok porózus szerkezetének kialakulását az alkalmazott habosítási eljárás, a habosítószer mennyisége és a geopolimer paszta reológiája egyaránt befolyásolják.

A fent bemutatott eredmények alapján az alábbi hiányterületeket tártam fel:

- A geopolimer kötőanyag és geopolimer beton tömörítésére irányuló szakirodalmi kutatás eredményeként megállapítható, hogy az nem foglalkozik kellő mélységgel az alkalmazott tömörítési módszer termék tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálatával.
- Továbbá a fellelhető szakirodalom nem tesz említést vibrációs tömörítési paraméterek változtatásával a geopolimerek mechanikai tulajdonságaiban és anyagszerkezetében bekövetkező változások nyomon követéséről.
- A fellelhető szakirodalom nem foglalkozik különböző származású és összetételű (mésztartalmú) lignit és barnaszén erőműi pernye alapú geopolimer hab fejlesztésének összehasonlító vizsgálatával.
- Szakirodalom a habszerkezetű geopolimerek tulajdonságait befolyásoló tényezők közül – a habosítószer mennyisége mellett - elsősorban a geopolimer paszta

bedolgozhatóságát befolyásoló folyadék/szilárd anyag arányát vizsgálja. Ugyanakkor nem foglalkozik az alapanyag őrlésének hatására a geopolimer pasztában bekövetkező folyási (reológiai) tulajdonságok megváltozásával.

- Továbbá a rendelkezésre álló adatok szerint nem követi nyomon a habképződés (gázfejlődés) során a pernyéalapú geopolimer anyagszerkezetében létrejövő változásokat sem. Elsősorban a kész hab mikro- és makroszerkezetét vizsgálják.

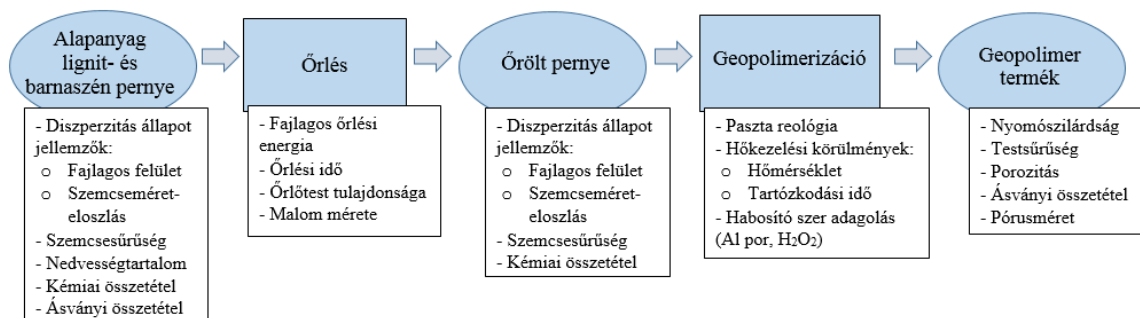
3. A kutatómunka célja

A fentiekkel összefüggésben kutatómunkám fő célkitűzése olyan speciális tulajdonságú pernyealapú geopolimerek (nagy tömörségű, illetve habszerkezetű termékek) fejlesztése, amelyek tulajdonságai (tömörsege, szilárdsága, porozitása stb.) különböző eljárásokkal (pl. alapanyag őrlésével, tömörítési paraméterek változtatásával) tudatosan szabályozhatók legyenek.

Kutatásom során az alábbi részcélokat kívánom megvalósítani:

- Az alkalmazott geopolimer-tömörítési módszer termék tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata.
- Különböző származású, összetételű (mésztartalmú) lignit és barnaszén alapú pernyék alkalmazhatóságának kutatása geopolimer hab előállításának céljából.
- Geopolimer paszta bedolgozhatóságának (folyási tulajdonságainak) és a hab képződésének szabályozása az alapanyag őrlésével.
- Az alapanyag mechanikai aktiválásának a geopolimer hab mikroszerkezetére, mechanikai tulajdonságaira (nyomószilárdság, testsűrűség, porozitás) gyakorolt hatásának kutatása.
- A habosodás során kialakult geopolimer anyagszerkezeti változásainak nyomon követése.
- A geopolimerek és geopolimer habok nyomószilárdsága és testsűrűsége közötti kapcsolat vizsgálata.

A 8. ábra a komplex vizsgálati tervet mutatja kezdve a kiindulási alapanyag tulajdonságainak megismerésétől, az abból készült geopolimer termék jellemzőinek meghatározásáig.



8. ábra Komplex vizsgálati terv

4. Anyagok és módszerek

A kísérletek elvégzéséhez kétféle erőműi pernyét használtam, úgymint lignittüzelésből származó és barnaszéntüzelés során keletkező (F-típusú) pernyéket. A lignit pernye közvetlenül a Mátrai Erőmű elektrosztatikus porleválasztó rendszeréből származott, míg a barnaszén pernye a Tiszaújváros melletti pernyehányóról került mintavételezésre. Az aktiváló szer NaOH oldat és vízüveg keverékéből állt. Habosítószerként Al port és H_2O_2 oldatot használtam.

4.1. Anyagtulajdonságok

A kísérletek során alkalmazott pernyék főbb fizikai jellemzőit a 3. táblázat foglalja össze. A táblázat alapján elmondható, hogy míg a lignit pernye nedvességtartalma (a porleválasztó rendszerből való közvetlen mintavételezésnek köszönhetően) elhanyagolhatóan kicsi volt (0,27 m/m%), addig a zagytérről származó barnaszén pernye igen magas (21,49 m/m%) nedvességtartalommal rendelkezett. Ha a szemcseméret-eloszlásukat (nevezetes szemcseméreteiket) megvizsgáljuk, megállapítható, hogy a lignit pernye finomabb szemcsézetű volt, mint a barnaszén pernye. Fontos megemlíteni, hogy a barnaszén pernyét tulajdonságainak meghatározása előtt 1 mm-es lyukbőségű szitán előosztályoztam a nagyobb méretű, idegen anyagok (növényi maradványok, salak stb.) eltávolítása érdekében. Továbbá a lézeres szemcseméret-elemző készülék által meghatározott fajlagos felületértéket a pernyékre alkalmazott $f_p=1,75$ alaktényezővel (*Böhm et al. 1984, Mucsi et al 2009*) korrigáltam.

3. táblázat Mintaanyagok főbb fizikai jellemzői

	Lignit pernye	Barnaszén pernye
Származás	Mátrai Erőmű (Visonta, Magyarország)	Tiszaújváros pernyehányó
Nedvességtartalom (m/m%)	0,27	21,49
Halmazsűrűség, ρ_h , (g/cm ³)	0,72	0,77
Szemcsesűrűség, ρ_{sz} , (g/cm ³)	1,93	1,97
x_{10} (μm)	10,3	22,1
x_{50} (μm)	48,4	78
x_{80} (μm)	112,6	145,7
Fajlagos felület, SSA, (cm ² /g)	2016,2	1231,7

A pernyék kémiai összetételének meghatározása röntgenfluoreszcens spektroszkópia elemzéssel (XRF) történt, amelynek eredményét a 4. táblázat mutatja. Az elemzés alapján megállapítható, hogy a barnaszén pernyének magas volt a SiO₂ és Al₂O₃ tartalma, összmenyiségük a pernye 88,03%-át tette ki, míg a SiO₂/Al₂O₃ arány 2,3 volt. Ezzel szemben a lignit pernye kisebb mennyiségben tartalmazta e két komponenst (62,52%), amelyek aránya SiO₂/Al₂O₃= 3,34. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a lignit pernye relatíve magas CaO tartalommal rendelkezett (11,76 %), szemben a barnaszén pernyével, amely csupán 1,5%-ban tartalmazta azt. Emellett a lignit pernyének magas volt a SO₃ tartalma is, amelyet szulfát fázishoz (elsősorban anhidrithez (CaSO₄)) köthetünk.

4. táblázat Pernyeminták kémiai összetétele

	Lignit pernye	Barnaszén pernye
	m/m%	
SiO₂	48,10	61,32
Al₂O₃	14,42	26,71
MgO	3,34	0,89
CaO	11,76	1,50
Na₂O	0,37	1,06
K₂O	1,66	1,72
Fe₂O₃	10,97	4,27
MnO	0,17	-
TiO₂	0,49	-
P₂O₅	0,26	-
SO₃	4,50	0,25
LOI	2,88	1,92
egyéb (pl. nyomelemek)	1,08	0,36
Σ	100,00	100,00

A pernyék kristályos fázisainak minőségi és mennyiségi összetételének meghatározására XRD analízis (röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat) szolgált. A lignit pernye fő kristályos fázisa a kvarc (20,34 m/m%), emellett albit, anhidrit, maghemit és hematit található benne. Amorf rész a pernye 52,55 m/m%-át tette ki. Ezzel szemben a barnaszén pernye kristályos fázisként mullitot, cristobalitot és kis mennyiségben kvarcot tartalmazott, míg az amorf fázis 73 m/m%-ban volt jelen (5. táblázat).

5. táblázat *Pernyék ásványi összetétele*

	lignit típusú pernye	barnaszén típusú pernye
ásvány neve	[m/m%]	[m/m%]
kvarc	20,34	3,00
maghemit	4,22	-
hematit	3,91	-
anhidrit	7,08	-
albit	4,71	-
albit K0.16	5,58	-
CaO	1,61	-
cristobalit	-	7,00
mullit	-	17,00
amorf	52,55	73,00
szum	100	100

A pernyén kívül a geopolimer paszta másik fontos összetevője az aktiváló oldat, ami az én esetemben NaOH oldat és vízüveg keverékéből állt. A NaOH oldatot 99% tisztaságú szilárd NaOH granulátumok desztillált vízben való oldásával állítottam elő, amelynek koncentrációja a barnaszén pernye alapú geopolimereknél 12 M, míg lignit pernye alapú geopolimerek esetén 8 M volt. Az alkalmazott vízüvegek összetétele pernyetípusonként eltért. Lignit pernye esetén K-Na vízüveget (Betol SB), barnaszén pernyénél Na-vízüveget (Betol 39T) használtam, amelyek összetételét a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat *Vízüvegek kémiai összetétele*

Komponens	Betol SB	Betol 39T
	m/m%	
SiO₂	25,3	27,5
Na₂O	13,7	8,3
K₂O	2,7	-
H₂O	58,3	64,2
szum	100	100

A geopolimer paszta habosítására alumínium port és H₂O₂ oldatot használtam. Az alumínium por 99,5% tisztasággal és 7-15 µm közötti szemcsemérettartománnyal rendelkezett. A H₂O₂ oldat 30 m/m%-os volt.

4.2. Műszerek, kísérleti berendezések

4.2.1. Laboratóriumi függőleges tengelyű keverő (habarcsmixer)

A geopolimerek előállítása során törekedni kell az alapanyagok minél nagyobb fokú kevertségi állapotának elérésére, azaz a geopolimer paszta homogén jellegére. Az alapanyagok keverésére a 9. ábrán látható laboratóriumi habarcskeverőt használtam, amely az alábbi fő paraméterekkel rendelkezik:

- Bolygómozgás sebessége: 60 és 120 fordulat/perc
- Habarcskeverő sebessége: 140 és 285 fordulat/perc
- Edény kapacitása: 5 liter
- Teljesítmény: 500 W



9. ábra Függőleges tengelyű keverőgép

Vizsgálataim során a keverőt 60 fordulat/perc bolygómozgás és 140 fordulat/perc habarcskeverő sebesség beállításával mellett üzemeltettem.

4.2.2. Vibrációs asztal

A geopolimerek tömörítési vizsgálatainak elvégzésére a 10. ábrán látható laboratóriumi vibrációs asztal szolgált, melynek főbb jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza. Az asztalon megoldható a hengeres és egyéb formák rögzítése a beépített menetes szárazra helyezhető keresztpánt segítségével.

7. táblázat Vibrációs asztal főbb jellemzői

Asztal hasznos felülete	700 × 900 mm (0,63 m ²)
Motorok száma	1...2 db, az asztalon lévő sínhez rögzíthető
Motor típusa	Italvibras MVSI 10/310-890-I
Motor teljesítménye (50 Hz)	0,35 kW
Motor fordulatszáma (50 Hz)	1000 1/perc (frekvenciaváltóval szabályozható)
Excenter súlyok	a bezárt szög állítható (0°-180°)
Centrifugális erő (50 Hz)	max. 3,14 kN



10. ábra Laboratóriumi vibrációs asztal

4.2.3. Statikus kemence

A geopolimer és geopolimer hab próbatestek hőkezelésére Nabertherm L(T)3 típusú laboratóriumi statikus kemencét használtam (11. ábra), ami rövid idő alatt felfűthető a kívánt hőmérsékletre. Ugyanakkor az 1150 °C-os maximális hőmérséklet igen széles felhasználást biztosít. A kemence teljesítménye 6 kW.

A kemencétér paraméterei:

szélessége: 320 mm

magassága: 250 mm

mélysége: 550 mm.



11. ábra Nabertherm L(T) 3 kemence

4.2.4. Laboratóriumi golyósmalom

A pernyék mechanikai aktiválását egy 305 mm belső átmérővel és 305 mm hosszal rendelkező laboratóriumi golyósmalomban (12. ábra) különböző ideig (5-120 perc) tartó őrléssel végeztem.

A malom fűthető köpennyel van ellátva. Az őrlés során $d_{\min}=12$ mm, $d_{\max}=40$ mm átmérőjű acél őrlőgolyókat használtam. A malom őrlőtest töltési foka 30 V/V% ($\phi_{gm}=0,3$), míg a golyók közti pórusteret a pernye 110 V/V%-ban töltötte ki (anyagtöltési fok, $\phi_a=1,1$). Az üzemi fordulatszám $n=70$ 1/min volt. Az őrlés során felvett elektromos teljesítményt egy microcomputerrel vezérelt Carlo Gavazzi WM1-DIN típusú digitális energiaméter segítségével mértem, amelyből meghatároztam a fajlagos őrlési energiát.



12. ábra Laboratóriumi golyósmalom

4.2.5. Kondicionáló kamra

A próbatestek egy adott hőmérsékleti (23 °C) és páratartalom (90%) értéken történő tárolására egy SDL Atlas G212-D1 típusú kondicionáló kamrát (13. ábra) használtam. A keringető rendszer egy elektromotorból és egy ventilátorból áll. A villanymotor fáziseltolósos FEFC típusú. Túlmelegedési védelemmel van ellátva. A fűtés gyorsválaszú kerámiára tekert NiCr fűtőszálakkal történik.

A párat a gőzgenerátor rozsdamentes fűtőtesttel állítja elő a kamrán kívül, amit egy csövön keresztül vezet be. A berendezés saját víztartállyal rendelkezik, amelyben állandó vízszintet egy szelep szabályozza. Kizárólag sómentes, ioncserélt, vagy egyszer desztillált víz használható.



13. ábra Kondicionáló kamra

4.2.6. Hidraulikus törőgép

A próbatestek nyomószilárdságának meghatározása egytengelyű nyomókísérlettel történt. A kísérlet során párhuzamos acélnyomólapok közé helyeztem a hengeres próbatesteket, majd tengelyirányú összenyomást és terhelést idéztem elő a nyomólapok lassú közelítésével. A terhelést addig fokoztam, amíg a próbatest eltört, tönkrement. A szilárdságvizsgálat egy SZF-1 típusú 25 kN (azaz 2,5 tonna) maximális terhelhetőségű (14. ábra) hidraulikus törőgéppel történt. A berendezés húzó- és nyomószilárdság mérésére is alkalmas. A mért maximális nyomóerő értéke egy digitális kijelzőn jelenik meg.

Maga a munkahenger egy terhelőkeretben helyezkedik el, amin egy erőmérő cella van. A berendezés számítógéppel van összekötve, amely méri a terhelést az elmozdulás függvényében. A geopolimerek méréséhez C3-as osztálypontosságú Hottinger Baldwin Messtechnik gyártmányú erőmérő cellát használtam.



14. ábra Hidraulikus törőgép

4.3. Mérési módszerek

4.3.1. Lézeres szemcseméret elemzés

Az alapanyagok (nyers, illetve őrölt pernye) szemcseméret eloszlásának meghatározásához a Horiba LA950 típusú lézeres szemcseméret elemző készüléket (15. ábra) alkalmaztam. A szemcsenagyság elemző egy lézersugár-elhajláson alapuló spektrométer. A szemcsét érő fénysugár elhajlási szöge a szemcse méretével fordítottan arányos, erőssége pedig gyakoriságával hozható összefüggésbe. A mérés során az érzékelők fogják fel a lézersugarakat, majd kiértékelés céljából a jelet továbbítják a számítógépbe. A készülék két fényforrásból, egy mintakezelő rendszerből, és minőségi fotodiódákból áll a tört fénysugár minél szélesebb szögben történő érzékeléséhez. A detektorokon összegyűjtött tört fénysugarat használjuk a szemcseméret eloszlás számításához. A berendezés által használt közeg szállításáért felelős rendszer az alábbi fő egységekből áll: mérőcella, diszpergáló egység, keverő, töltő- és keringető szivattyúk, ultrahangos diszpergáló, csővezetékek. A szuszpenzió formában történő mérés elősegíti a szemcsék diszpergálhatóságát és így elkerülhetjük a szemcsék tapadását. A berendezés mérési tartománya széles: 10 nm-től 3 mm-ig terjed (Faitli et al. 2017).

Vizsgálatokat nedves közegben (desztillált vízben) végeztem, mérésenként 1 ml Na-pirofoszfát diszpergáló szert adagolva a szuszpenzióhoz. A szemcsék diszperzitásfokának növelése érdekében ultrahangos kezelést is alkalmaztam.



15. ábra Lézeres szemcsenagyság elemző készülék

4.3.2. Reológia vizsgálat

A pernye/aktiváló szer keverék (geopolimer paszta) folyási tulajdonságainak meghatározására Anton Paar Physica MCR 51 típusú rotációs reométert (16. ábra) használtam.

A rotációs reométerek mérési elve szerint a mérendő folyadékot (vagy szuszpenziót) két koaxiális hengerfelület (Couette-áramlás) között helyezik el. Az egyik hengert állandó szögsebességgel megforgatva, a falak és a folyadék közötti súrlódás, illetve a folyadékban belüli súrlódás következtében az álló hengerre jól mérhető forgatónyomaték hat. A forgatott henger szögsebessége a nyírási sebességgel (γ), az álló hengerre ható forgatónyomaték pedig a folyadékban (vagy szuszpenzióban) ébredő nyírófeszültséggel (τ) arányos. A méréseket henger-henger mérőrendszer, illetve ahol a henger-henger mérőrendszert nem tudtam alkalmazni, lap-kúp mérőrendszer alkalmazásával végeztem. Az álló henger egy kivethető edény, amelybe a mérendő folyadékot (vagy szuszpenziót) kell tölteni az edény belsejében körbefutó jelíggel. Az álló henger körül termosztáló rendszer található, így a mérendő közeg hőmérséklete szabályozható (Faitli et al. 2017). A nyírási sebességet és nyírófeszültséget mérés során a rotációs reométer vezérlő szoftvere mérte és számította. A nyírási sebességet a forgó henger fordulatszámából, a nyírófeszültséget a forgó henger tengelyén mért nyomatékból számította ki.



16. ábra Anton Paar Physica MCR 51 rotációs reométer

4.3.3. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A molekulákat felépítő atomok a molekulán belül egymáshoz képest rugalmas módon elmozdulhatnak, kötések mentén rezeghetnek, hosszabb molekulák kötések körül elfordulhatnak. Ezek a mozgások kvantáltak, tehát határozott energiaadagokban történhet csak meg a változásuk. Ezek a kvantumenergiák a különböző infravörös sugárzás fotonjainak energiájával egyenlők. A periodikus mozgások frekvenciája és energiája elsősorban a részecskéket összekötő erőtől, a kémiai kötés típusától és a mozgásban résztvevő részecske tömegétől, vagyis az atomtömegtől függ. Ennek alapján az adott atomok között létrejövő kötéstípusokhoz néhány jellemző energia tartozik, melyeket infravörös technikával megmérhetünk (Hegman et al. 2011).

A méréseket Jasco FT-IR 4200 berendezéssel (17. ábra) hajtottam végre reflexiós módban gyémánt ATR használatával.

A berendezés legfőbb jellemzői az alábbiak (Transform & Spectrometer 2004):

- felbontás: 4 cm^{-1} ,
- jel-zaj viszony: 30000:1,
- spektrális tartomány: $7800 - 350\text{ cm}^{-1}$,
- fényforrás: nagy intenzitású kerámia fényforrás,

- interferométer: 45°-os Michelson típusú, szigetelt, DSP (Digital Signal Processing) technológiával vezérelt,
- detektor: Peltier termosztált DLATGS, opcionális második detektor (MCT, InSb, InGaAs)
- automatikus tartozékfelismerő rendszer.



17. ábra JASCO FT-IR 4200 spektrométer

4.3.4. Kémiai összetétel meghatározása (XRF)

A kiindulási alapanyagok kémiai (oxidos) összetételének meghatározása WD-XRF RIGAKU gyártmányú Supermini 200 típusú WDXRF berendezéssel történt, amelyben a sugárforrás egy levegőhűtéses 200 W-os palládium (Pd) röntgenső, 50 kV feszültségű és 4.0 mA áramerősségű gerjesztéssel. A mennyiségi elemzések elvégzéséhez az azonosított elemekre standardokon végzett kalibrálás szükséges. A kalibrálás elemenként történik, főelemek esetében 8-12 db-os, míg nyomelemek esetében 6-10 db-os standard sorozaton (az alkalmazott standardok száma nem állandó, azok számát minden elem tekintetében a standardokban lévő koncentráció határozza meg). A mérés során minden elem 7-szer került megmérésre, így statisztikailag csökkenthetők a hibák és jobb átlagértéket is ad a mérés.

4.3.5. Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD)

Az alapanyagok, illetve geopolimer habok összetételének meghatározása röntgenpordiffrakciós ásványtani vizsgálattal történt, a berendezés főbb paraméterei a következők: XRD, Bruker D8 Advance készülék, Cu-K α sugárzás, 40kV és 40mA generátor-üzem, párhuzamos nyaláb geometria Göbel tükörrel, Vantec-1 helyzetértékelő

detektor 1° ablaknyílással, $0,007^\circ(2\Theta)/24$ másodpercrek megfelelő mérési idővel. Az XRD kiértékelések a Bruker DiffracPlus szoftvercsomagjának EVA moduljával, Search/Match algoritmussal készültek (Fourier-polinommal zajszűrt adatokon) az ásványok azonosítására (ICDD PDF2 2005 adatbázisból). A mennyiségi eredmények meghatározása SRM 640d Si standardon meghatározott műszerprofil alapján, Rietveld-illesztés segítségével történt a TOPAS4 szoftverben, az ICSD adatbázisból vett kristályszerkezeti adatok alapján (*Hegman et al. 2011*).

4.3.6. Pórusszerkezet vizsgálat

A geopolimer habok pórusszerkezetének vizsgálata kétféleképpen történt. A vizsgálatok egy része a Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Komplex Képelemző és Szerkezetvizsgáló Laboratóriumában valósult meg. Itt az elemzések elvégzése C. Zeiss Discovery V.12 típusú sztereomikroszkóppal történt. A vizsgálatok eredményéhez képi felvételek készültek, mely képeket felhasználva Zeiss Axiovision 4.2 típusú program segítségével meghatározásra kerültek a pórusok átmérője. Ahol a geopolimer habok pórusainak mérete nem tette lehetővé a mikroszkópi elemzést, ott a pórusszerkezet vizsgálata digitális fényképezőgéppel készült felvételek mellett szemrevételezéssel történt.

4.3.7. Nedvességtartalom meghatározás

A diszperz szilárd anyagok egyik fontos jellemzője a nedvességtartalom. A vizsgálatok során a nyers lignit és barnaszén pernyék nedvességtartalmának meghatározására került sor. A nedvességtartalom meghatározása során mintaanyagokként a szárítószekrényben előzetesen 105°C -on kiszárított és exsikkátorban lehűtött mérőedények (3 db) tömegét megmértem, majd az edényekbe kb. 1-1 g mintaanyagot helyezve lemértem az anyaggal töltött edények tömegét is. Ezután a mérőedény fedelét levéve és a mérőedényt a mintával, illetve a fedőt külön, egymás mellett a szárítószekrénybe helyeztem, majd 105°C -on tömegállandóságig szárítottam. Szárítás után az üvegedényeket - fedelüket ráhelyezve - exsikkátorba tettem, hogy lehűljenek, ugyanakkor ne vegyék fel a környezeti levegő nedvességtartalmát. Hűlés után az anyaggal töltött edények tömegeit visszamértem.

A %-os nedvességtartalmat a következőképpen számoltam:

$$n_{\delta} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (26)$$

ahol

n_0 – összes nedvességtartalom [m/m%],

m_1 – üres mérőedény tömege [g],

m_2 – a bemért minta és a mérőedény együttes tömege [g],

m_3 – a szárított minta és a mérőedény együttes tömege [g].

4.3.8. Sűrűségmérés

Szemcsesűrűség meghatározása

A diszperz szilárd anyagok másik fontos jellemzője a szemcsesűrűség. Vizsgálataim során felhasznált pernyék (lignit- és barnaszén pernye) szemcsesűrűségét piknométeres méréssel határoztam meg, mely módszer tömegmérésre vezethető vissza. A mérés elve az, hogy a piknométer belső kalibrált térfogatát összességében két anyaggal töltjük ki, a szemcsékkel és a folyadék (vagy gáz) mérőközeggel. Vizsgálataim során izopropil-alkoholt használtam mérőközeggént, melynek sűrűsége $\rho_k = 0,786 \text{ g/cm}^3$ volt.

Egy vizsgálat során a következő négy tömeg mérését hajtottam végre:

- m_1 – az üres és száraz piknométer tömege [g],
- m_2 – a száraz piknométer és a piknométer kb. 1/3-áig töltött szilárd anyag együttes tömege [g],
- m_3 – a piknométer, a szilárd anyag és feltöltő mérőfolyadék együttes tömege [g],
- m_4 – a közeggel teljesen feltöltött piknométer tömege [g].

Ebből a négy tömegből kifejeztem a piknométerben lévő szilárd anyag szemcsesűrűségét (ρ_s) az alábbi képlet segítségével:

$$\rho_s = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \cdot \rho_k \quad (27)$$

Minden minta esetén 3 párhuzamos mérést végeztem, melynek eredményeit átlagoltam. A LGPH-ok és BGPH-ok porozitásának vizsgálata során is ezt a sűrűségmérési módszert alkalmaztam a geopolimer habok anyagsűrűségének meghatározására.

Testsűrűség meghatározása

A vizsgálatok során készített geopolimerek és geopolimer habok testsűrűségét (ρ_t) a próbatestek tömegének (m) és térfogatának (V) ismeretében határoztam meg. Tömegüket

laboratóriumi táramérlegen mértem meg, míg térfogatukat (V) az átmérőjük (D) és magasságuk (H) tolómérővel való mérésével határoztam meg a következő képletet felhasználva:

$$V = \frac{D^2 \pi}{4} \cdot H \text{ [cm}^3\text{]} \quad (28)$$

A testsűrűség meghatározására az alábbi képletet alkalmaztam:

$$\rho_t = \frac{m}{V} \quad (29)$$

4.3.9. Porozitás meghatározás

A LGPH és BGPH minták összes porozitásának meghatározása testsűrűségük és a fentebb ismertetett piknométeres módszerrel meghatározott anyagsűrűségük ismeretében történt. A piknométeres sűrűségmérés előtt az egyes próbatestekből vett mintadarabokat achátmozsárban 200 µm alá porítottam. A próbatestek porozitásának meghatározása az alábbi képlet felhasználásával történt:

$$p = \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_a}\right) \cdot 100 \quad (30)$$

ahol

p – próbatest összes porozitása [V/V%]

ρ_t – próbatest testsűrűsége [g/cm³]

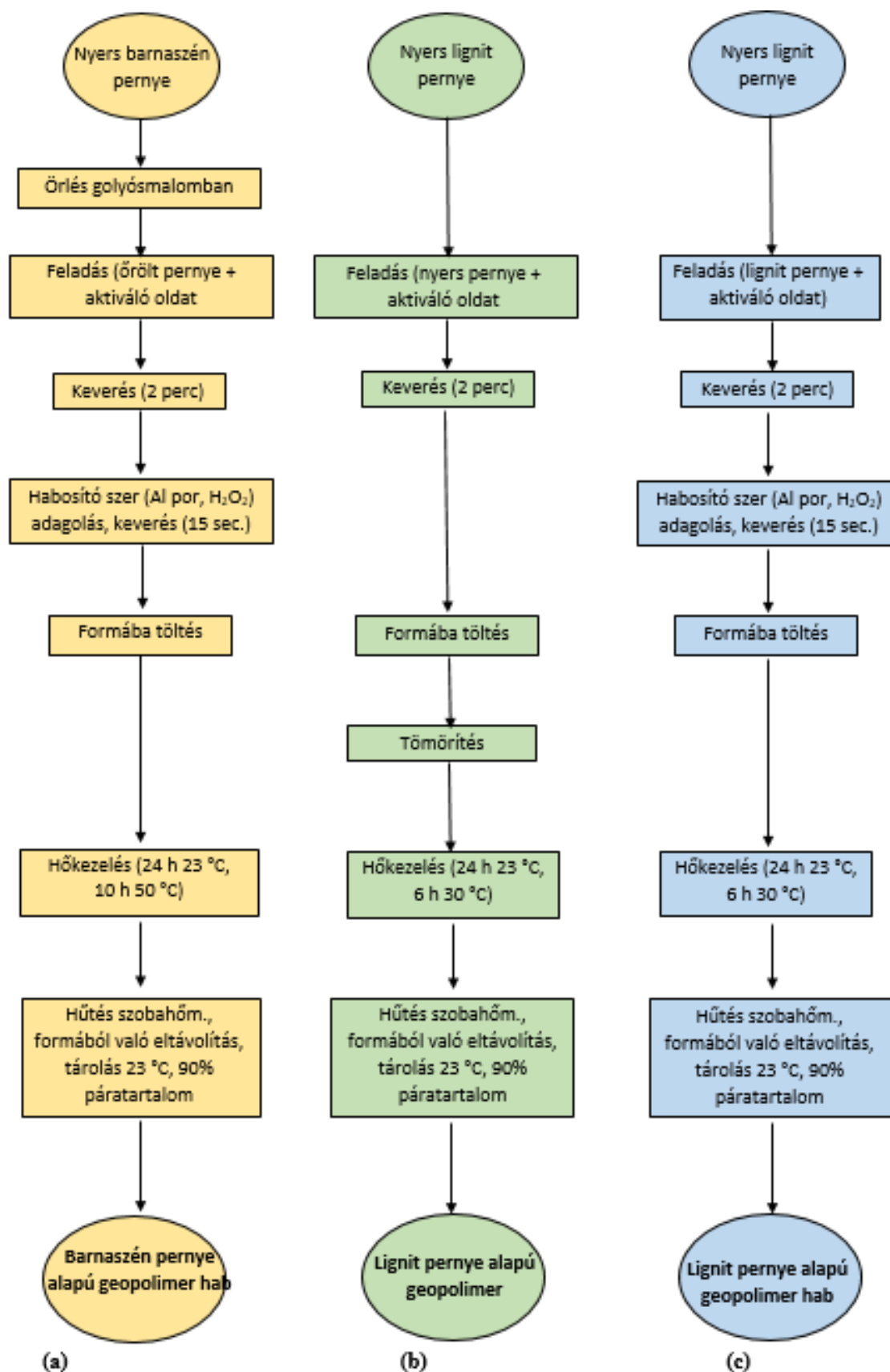
ρ_a – próbatest anyagsűrűsége [g/cm³]

5. Vizsgálati terv

A vizsgálatok a kiindulási alapanyagok szemcsehalmoz tulajdonságainak meghatározásával kezdődtek, ezen belül a diszperzitás sajátságok közül a szemcseméret-eloszlás és geometriai (külső) fajlagos felület, valamint az anyagi jellemzők, úgymint szemcsesűrűség, kémiai összetétel és ásványi összetétel meghatározásával. Az őrlés során az üzemeltetés paraméterei közül egyedül az őrlési időt változtattam. Az őrlés után kapott őrlemények a kiindulási alapanyaghoz hasonlóan a diszperzitás sajátságokkal, szemcsesűrűséggel jellemezhetők. A geopolimerizációs folyamatok első lépéseként előállított paszta reológiai tulajdonságaival jellemezhető. A geopolimerizációs folyamatra hatással vannak a hőkezelés körülményei (hőmérséklet, kezelési idő), mely paraméterek optimális megválasztása kulcsfontosságú geopolimer készítés során. A paszta folyási tulajdonságainak vizsgálata mellett a habosítószer adagolás hatását is vizsgáltam. A geopolimerizáció végén kapott termékek fizikai tulajdonságaival (nyomószilárdság, testsűrűség, porozitás), illetve anyagszerkezeti sajátságaival (ásványi összetétel) jellemezhetők.

5.1. Geopolimer és geopolimer hab gyártási technológia

A lignit és barnaszén pernye alapú geopolimerek és geopolimer habok előállításának módját a 18. ábrán látható technológiai folyamatára szemlélteti. Az alábbiakban pernyetípusonként ismertetem a technológia főbb lépéseit, az alkalmazott adalékszerekkel és berendezésekkel együtt.



18. ábra Geopolimer (b) és geopolimer hab (a és c) gyártásának technológiai folyamatábrája

5.1.1. Lignit pernye alapú geopolimer előállítása (tömörítési vizsgálat)

A technológia első lépéseként a geopolimer kötőanyag pasztát állítottam elő, amely a lignit pernye és az aktiváló oldat (8 M-os NaOH oldat és Betol SB vízüveg keveréke) 2 percig történő homogenizálásával történt egy függőleges tengelyű keverőben. Az aktiváló szer/pernye aránya (L/S arány) 0,82 volt. A geopolimer paszta összetételének és hőkezelési körülményeinek (hőmérséklet, kezelési idő) megválasztása az alábbi tanulmányban ismertetett eredmények (*Molnár et al 2017*) alapján történt. Tömörítési vizsgálatok során a kapott pasztát kiolajozott, 35 mm átmérőjű és 65 mm magasságú műanyag hengeres formákba töltöttem, majd vibrációs asztalon különböző paraméter beállítások (motor excentricitás, frekvencia) mellett egy percig tömörítettem. A vibrációs asztal üzemi paraméterváltoztatásán túl a tömörítési idő hatását is vizsgáltam. E kísérlet során 0,5; 1; 2; 3; 5 és 10 perces tömörítést alkalmaztam.

A tömörítést követően a próbatestek hőkezelése következett, amelyet két lépcsőben hajtottam végre. Először a geopolimereket 1 napon keresztül levegőtől elzárva, kondicionáló kamrában 23 °C-on tároltam, majd elektromos kemencében 6 órán keresztül 30 °C-on hőkezeltam. Hőkezelést követően a próbatesteket a nyomószilárdság-vizsgálat elvégzéséig kondicionáló kamrában tároltam 23 °C-on és 90%-os páratartalom mellett. A geopolimerek és habok szilárdságvizsgálata 7 napos korban történt. Minden esetben 5 db próbatestet vizsgáltam és a kapott eredmények átlagértékét diagramon ábrázoltam. A próbatestek nyomószilárdsága mellett meghatároztam azok testsűrűségét, porozitását, továbbá FT-IR méréssel vizsgáltam a szerkezetükben bekövetkező változásokat is.

5.1.2. Lignit pernye alapú geopolimer hab előállítása

A geopolimer habok összetétele és előállítási módja hasonló volt a fentebb leírt geopolimer gyártásával. Legfőbb különbséget a sablon mérete és a habosítószer alkalmazása jelentette. Habosítási eljárásnál az előzetesen 2 percig kevert pasztához habosítószerként Al port vagy H₂O₂ oldatot adagoltam és további 15 sec-ig homogenizáltam azt, majd az 55 mm átmérőjű és 100 mm magas hengeres sablonokat félig megtöltöttem teret biztosítva a habosodásnak. Tömörítést ez esetben nem alkalmaztam. A habok hőkezelése megegyezett a geopolimereknél már említett lépésekkel. A habok szilárdságvizsgálatára 7 napos korban került sor. Minden esetben 5 db próbatestet vizsgáltam és a kapott eredmények átlagértékét diagramon ábrázoltam. A próbatestek nyomószilárdsága mellett meghatároztam azok testsűrűségét, porozitását, továbbá vizsgáltam a pórusszerkezetét és FT-IR, illetve XRD

méréssel az anyagszerkezetükben bekövetkező változásokat is. Kísérletek során a pernye szemcsefinomságának a geopolimer hab szerkezetére, illetve a geopolimer paszta folyási tulajdonságaira gyakorolt hatását is vizsgáltam, így a pernyét először különböző ideig (5; 10; 20; 30; 60 és 120 perc) tartó golyósmalmi őrlésnek vetettem alá. A habok előállítása megegyezett a korábban leírt lépésekkel.

5.1.3. Barnaszén pernye alapú geopolimer habok előállítása

A geopolimer hab előállításánál először a nyers pernyét ($x_{50}=78\text{ }\mu\text{m}$) 5 percig előőröltem. Erre azért volt szükség, mert a pernye nyers állapotban alacsony reaktivitással rendelkezett, illetve bedolgozhatósága sem volt megfelelő. Az őrlést követően a pernyéhez ($x_{50}=71,8\text{ }\mu\text{m}$) adagoltam a lúgos aktiváló oldatot, ami vízüveg (Betol 39T) és 12 M-os NaOH oldat keverékéből állt, majd keverőben 2 percig homogenizáltam. A geopolimer paszta folyadék/szilárd anyag aránya $L/S=0,67$. Ezután hozzáadtam a habosítószert (Al port vagy H_2O_2 -ot) és további 15 sec-ig kevertem azt. A pasztát hengeres formákba ($D=55\text{mm}$, $H=100\text{mm}$) töltöttem. Habosodást követően a próbatesteket 24 órán keresztül levegőtől elzárva, kondicionáló kamrában tároltam $23\text{ }^\circ\text{C}$ -on, majd 10 órán keresztül $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelttem. A próbatesteket szobahőmérsékletre való visszahűlésük után kivettem a sablonokból és nyomószilárdság-vizsgálat elvégzéséig kondicionáló kamrában tároltam $23\text{ }^\circ\text{C}$ -on és 90%-os páratartalom mellett. (Megjegyzés: A geopolimer összetételére és hőkezelési körülményeire vonatkozó paraméterek megválasztása korábbi kutatási projekt (PIAC-13-1-2013-0124 számú projekt) eredményeinek figyelembevételével történt.) Minden kísérletsorozatnál 5-5 db geopolimer hab próbatestet készítettem. A szilárdsági vizsgálatok elvégzése hét napos korban történt. Nyomószilárdság mellett vizsgáltam a geopolimer habok testsűrűségét, pórusszerkezetét és pórusméretét, továbbá az eltérő pernyefinomságú geopolimer paszták reológiáját és az azokból készült habok tulajdonságait is. A felhasznált őrleményeket - a lignit pernyéhez hasonlóan – a nyers pernye 5; 10; 20; 30; 60 és 120 perces golyósmalmi őrlésével állítottam elő.

5.2. Geopolimerek és geopolimer habok főkomponens molarányainak változása

A 8. táblázatban a lignit- és barnaszén pernye alapú geopolimer paszták főkomponens molarányait tüntettem fel, úgymint $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ arányokat. A táblázat alapján elmondható, hogy a két keverék közötti legnagyobb molarány eltérés a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányoknál mutatkozott. A barnaszén pernye alapú geopolimer pasztában e két molarány lényegesen alacsonyabb értékű volt, mint a lignit pernye alapú geopolimer pasztában.

8. táblázat Barnaszén és lignit pernye alapú geopolimer paszta főkomponens molarányai

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
LGP	7,50	0,19	1,46	14,09
BGP	4,63	0,15	0,69	13,73

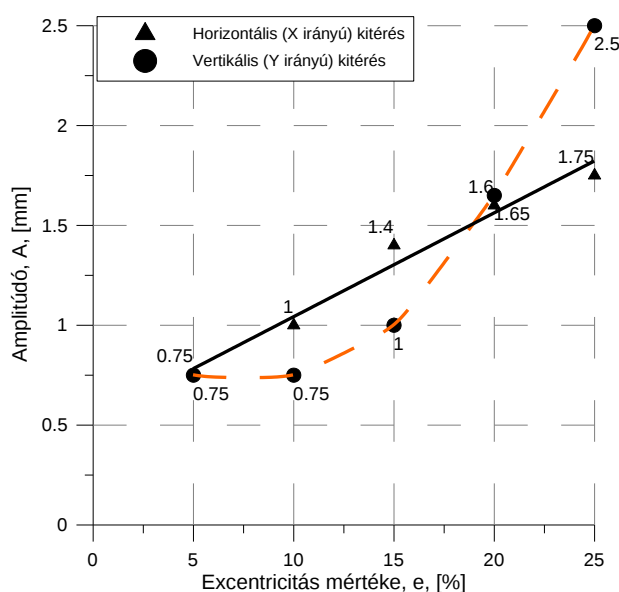
6. Eredmények

Az alábbi fejezetben először a lignit pernye alapú geopolimerek tömörítési vizsgálati eredményét ismertetem, majd a lignit pernye és barnaszén pernye alapú geopolimer habok vizsgálati eredményeinek összehasonlító értékelésére kerül sor. A fejezet legvégén a geopolimerek és geopolimer habok nyomószilárdság és testsűrűség kapcsolatát mutatom be pernyetípusonként.

6.1. Lignit pernye alapú geopolimer tulajdonságainak szabályozása

6.1.1. Rezgéskitérés amplitúdó változása az excentricitás függvényében

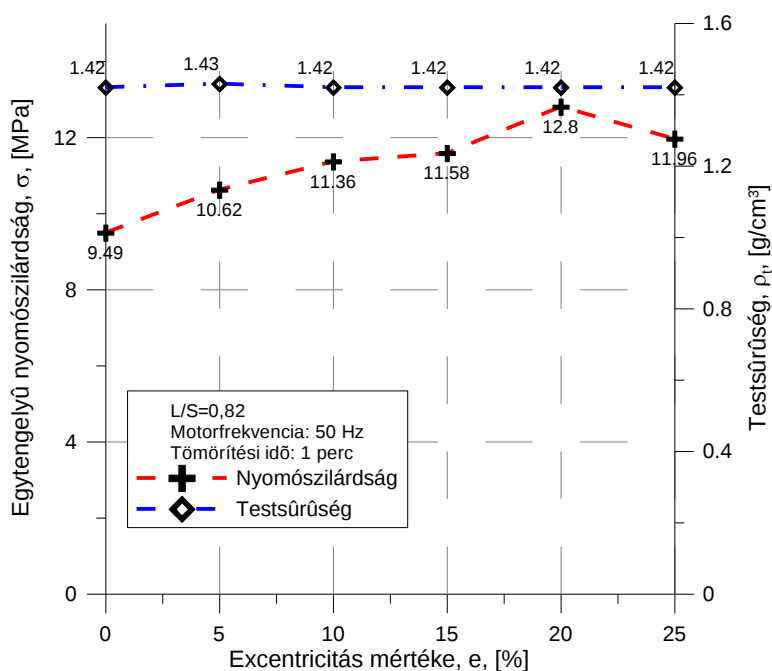
A motor excentricitásának változtatásával a vibrációs asztallap x (horizontális) és y (vertikális) irányú kitérésének mértékét (rezgéskitérés amplitúdóját) tudjuk módosítani. A 19. ábra jól szemlélteti, hogy a vibromotoron található excentersúlyok pozíciójának módosításával hogyan változott az asztallap helyzete vibráció során. Az excentricitás mértékének növelésével az asztallap horizontális (x irányú) és vertikális (y irányú) kitérése is növekedett, azonban a kitérés mértéke eltérő volt. Az excentricitás mértékének növelésével az asztallap amplitúdója horizontális irányban közel lineárisan növekedett, ezzel szemben a vertikális irányú kitérése 15% excentricitás fölött jelentősen (közel exponenciális jelleggel) megnőtt.



19. ábra Vibrációs asztal amplitúdójának változása az excentricitás függvényében

6.1.2. Amplitúdó változásának hatása

A 20. ábra a próbatestek átlagolt egytengelyű nyomószilárdság és testsűrűség értékeit ábrázolja a motor excentricitás változásának függvényében. Az ábra alapján elmondható, hogy a vibrációs asztallap amplitúdó változásának mértéke hatással volt a geopolimerek nyomószilárdságára, míg a testsűrűségükben nem történt jelentős változás, azok átlagosan 1,42-1,43 g/cm³ közötti értéket vettek fel. Az excentricitás mértékének növelésével a geopolimerek nyomószilárdságában folyamatos növekedés figyelhető meg 20% excentricitásig, majd ezt követően csökkenés tapasztalható. A legnagyobb szilárdságú geopolimer (12,8 MPa) 20% excentricitás beállításánál készült. Ebben az esetben az asztallap x és y irányú kitérése közel azonos volt (1,65 és 1,60 mm). Ez alapján valószínűsíthető, hogy az asztallap nagyobb x és y irányú kitérése kedvezően hat a geopolimerek szilárdságára, ugyanakkor túl nagy eltérés a két kitérés érték között, már hátrányosnak tekinthető.



20. ábra Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a motor excentricitás változtatásával

A további vizsgálatot 10%-os excentricitás beállítás mellett végeztem, mivel magasabb értéknél (20 és 25%) az asztallap y irányú kitérésében bekövetkező ugrásszerű növekedés (19. ábra) kedvezőtlenül hatott a vibrációs asztal működésére. Továbbá a nyomószilárdság

értékek relatív szórása (9. táblázat) is ennél a beállításnál volt a legkisebb (9,4%), míg a szilárdság értékek közötti legnagyobb eltérés 15%-os beállításnál mutatkozott (23,1%).

9. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórása az excentricitás változtatásával

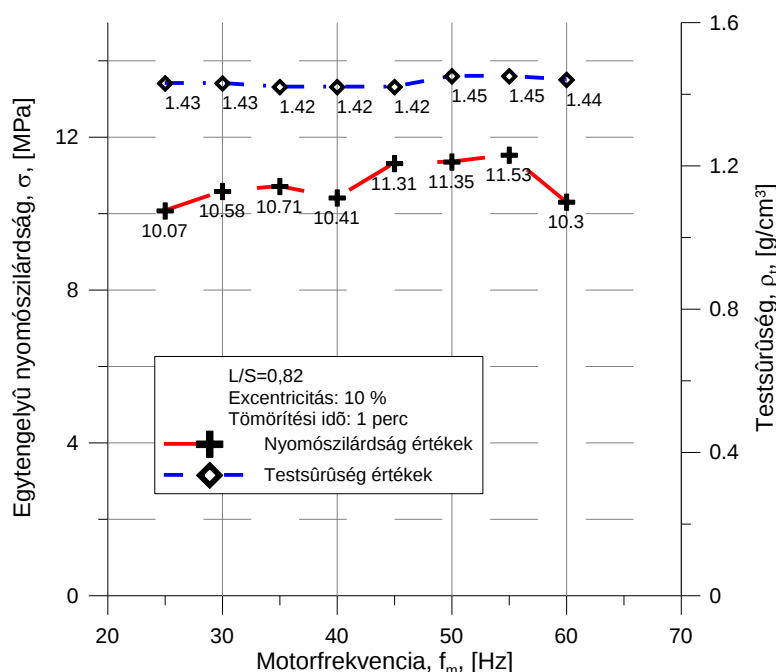
Motorexc. [%]	Nyomószil. relatív szórása [%]	Testsűrűség relatív szórása [%]
0	21,1	0,3
5	13,7	0,8
10	9,4	0,4
15	23,1	0,3
20	11,9	0,4
25	16,5	0,6

6.1.3. Frekvenciaváltoztatás hatása

Adott excentricitás (10%) és különböző motorfrekvencia beállítás mellett tömörített geopolimerek nyomószilárdság és testsűrűség változásait a 21. ábra szemlélteti. Az ábra alapján megfigyelhető, hogy a rezgésszám (frekvencia) növelésével a geopolimerek átlagos nyomószilárdsága is növekedett. Ugyanakkor az is megállapítható, hogy a vizsgált tartományban a vibrációs asztal túl alacsony (<40 Hz) és túl magas (60 Hz) rezgésszámon való üzemeltetése során a geopolimerek 10,07-10,71 MPa közötti nyomószilárdsággal rendelkeztek. Ezzel szemben 45-55 Hz között készült próbatestek átlag szilárdságértékei 11,31-11,53 MPa tartományban változtak.

A geopolimerek testsűrűségében a rezgésszám növelésével nem történt jelentős változás, azok 1,42-1,45 g/cm³ között változtak. Legnagyobb testsűrűsége (1,45 g/cm³) az 50 és 55 Hz-en készült próbatesteknek volt. Ezekben az esetekben rendelkeztek a legnagyobb nyomószilárdsággal is.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált frekvencia tartományban a legmagasabb nyomószilárdsággal rendelkező geopolimerek a vibrációs asztal 45-55 Hz között való üzemeltetésével állíthatók elő. Továbbá a próbatestek nyomószilárdságának relatív szórása ezekben a tartományokban nem haladta meg a 13 %-ot (10. táblázat).



21. ábra Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a frekvencia függvényében

10. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórás alakulása a motor frekvencia változtatásával

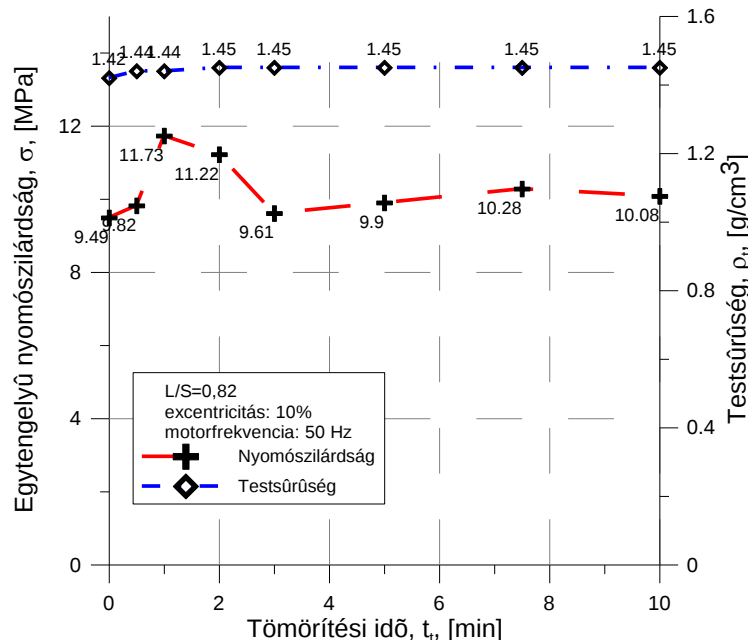
Motorfrekvencia [Hz]	Nyomószil. relatív szórása [%]	Testsűrűség relatív szórása [%]
25	5,8	0,7
30	9,6	0,7
35	14,9	0,5
40	12,8	0,4
45	10,9	0,3
50	12,8	0,6
55	10,6	0,5
60	12,4	0,7

6.1.4. Tömörítési idő hatása

Mivel 50 és 55 Hz-en közel azonos tulajdonságú geopolimerek készíthetők, ezért a tömörítési idő változtatásának hatását 50 Hz (hálózati) frekvencia (és 10% excentricitás) beállításon vizsgáltam.

A vizsgálat eredményeit a 22. ábra szemlélteti, míg a nyomószilárdság és testsűrűség értékek relatív szórását a 11. táblázatban foglaltam össze. Az ábra alapján megfigyelhető, hogy a geopolimerek nyomószilárdsága egy adott tömörítési ideig (1 perc) növekedett, majd ezt követően 3 perces tömörítésig csökkenő tendenciát mutatott. Ezután ismét kismértékű szilárdságnövekedés tapasztalható. Ez a fluktuáció a hosszabb ideig tartó tömörítés hatására a keverékben bekövetkező aktiváló oldat - szilárd anyag bizonyos mértékű szétválásával (szegregációjával) magyarázható, így a próbatest különböző pontjaiban eltérő mértékű geopolimerizációs folyamatok játszódtak le. Erről részletesen a „6.1.5. FT-IR eredmények” alfejezetben számolok be.

A legnagyobb szilárdságú geopolimer 1 perc tömörítési időnél készült (11,73 MPa), míg legkisebb szilárdsággal a 3 perces tömörített próbatestek rendelkeztek (9,61 MPa). Azonban megfigyelhető, hogy 3 perces tömörítési idő felett a próbatestek átlagos szilárdsága nem változott lényegesen, azok 9,61-10,28 MPa között változtak. A geopolimerek testsűrűsége a tömörítési idő növelésével, 2 perces tömörítésnél érte el a maximumot (1,45 g/cm³), ezt követően az értékük nem változott. A nem tömörített geopolimerek testsűrűsége átlagosan 1,42 g/cm³ volt, ami 2%-os eltérést jelent a legnagyobb testsűrűséghez képest.



22. ábra Tömörítési idő hatása a geopolimer nyomószilárdságára és testsűrűségére

A geopolimerek nyomószilárdság értékeinek relatív szórását megvizsgálva (11. táblázat), megállapítható, hogy az átlagtól való legnagyobb eltéréssel a tömörítetlen geopolimerek rendelkeztek. A relatív szórás 20% fölötti volt (21,1%), míg a többi esetben

15% alatt maradt (6,7-14,2%). A legkisebb szórás a 10 percig tömörített geopolimerek szilárdságértékeinél mutatkozott (6,7%).

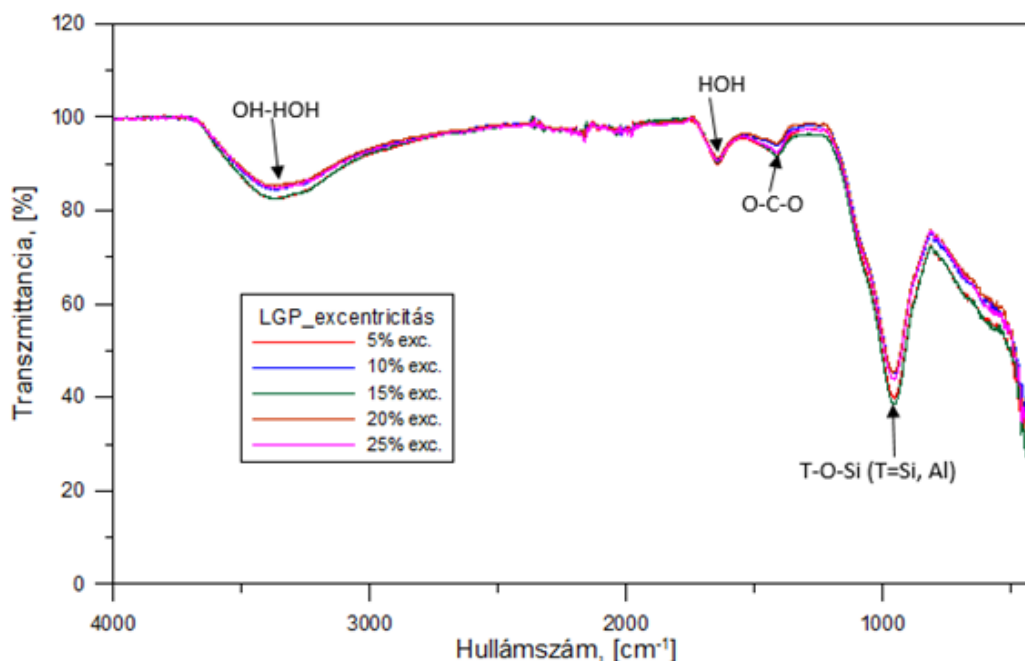
11. táblázat Geopolimer nyomószilárdságának és testsűrűségének relatív szórás változása a tömörítési idő függvényében

Tömörítési idő [min]	Nyomószil. relatív szórása [%]	Testsűrűség relatív szórása [%]
0	21,1	0,3
0,5	12,6	0,8
1	14,2	0,3
2	9,8	0,6
3	14,2	0,3
5	13	0,7
7,5	12,0	0,4
10	6,7	0,6

6.1.5. FT-IR eredmények

Excentricitás változás hatása

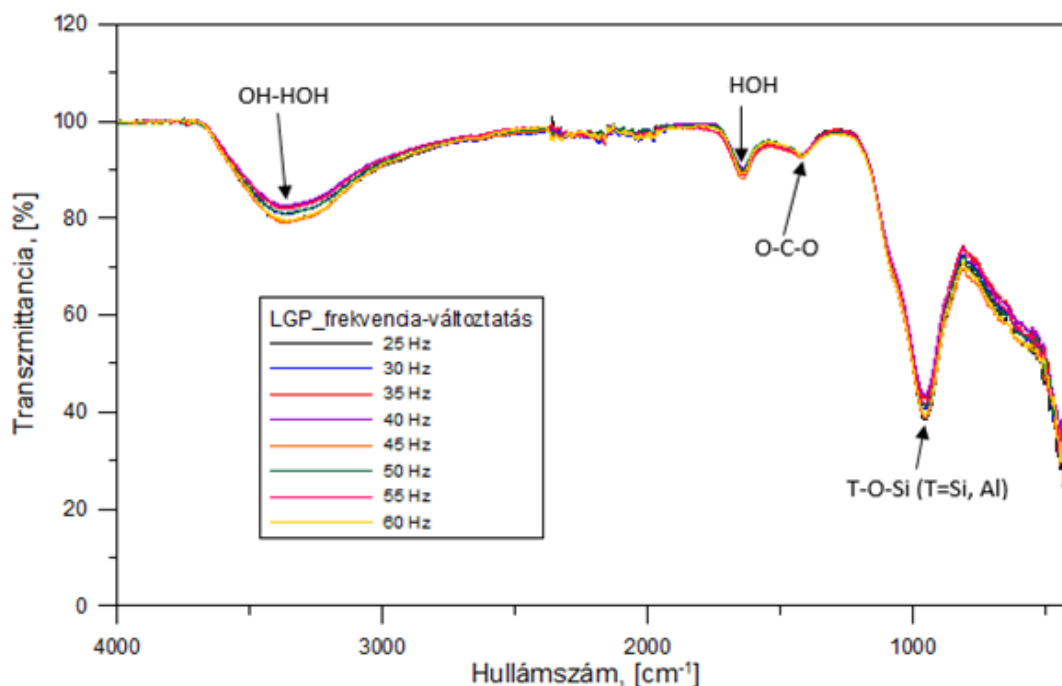
A 23. ábra különböző excentricitáson tömörített geopolimerek FT-IR spektrumát mutatja. Az ábrán látható, hogy az egyes spektrumok közel azonosak. Eltérés leginkább az 1415 cm^{-1} -nél jelentkező hullámsávokban mutatkozik, amely karbonát jelenlétére (O-C-O kötések nyújtó rezgéseire) utal (Panias et al 2007). E sávok intenzitása 10 és 20% excentricitás beállításon készült geopolimereknél volt a legkisebb, amely magyarázatul szolgálhat a magasabb nyomószilárdság értékekre (10% exc.-nál 11,4 MPa, míg 20% exc.-nál 12,8 MPa). A geopolimerek 15% excentricitásnál is még átlagosan 11,5 MPa nyomószilárdsággal rendelkeztek, viszont az értékek ebben az esetben igen nagy relatív szórást mutattak (23%), ami az egyes próbatestekben fellépő karbonát képződés okozta szilárdságcsökkenés miatt következhetett be.



23. ábra Különböző excentricitáson tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai

Frekvencia

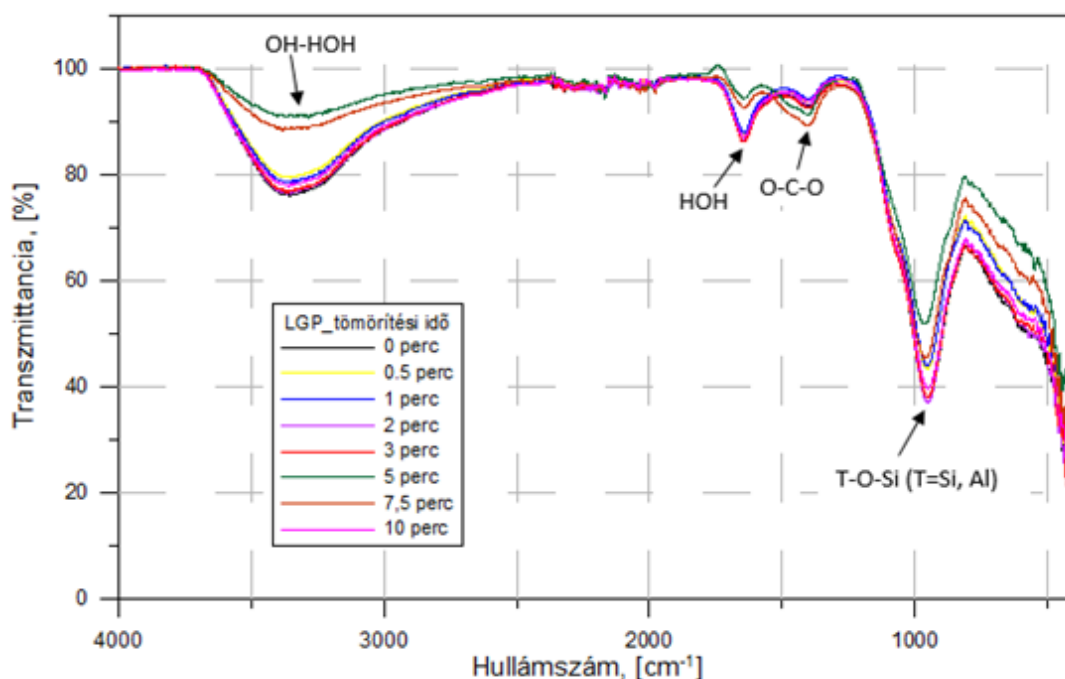
Ha a különböző frekvencián tömörített geopolimerek FT-IR spektrumait megvizsgáljuk (24. ábra), megállapítható, hogy azokban nincs számottevő eltérés, a hullámsávok szélessége és intenzitása is közel azonos volt. Mind a 3360 cm⁻¹-nél jelentkező OH-HOH és 1645 cm⁻¹-nél lévő H-O-H kötésekhez (víz), mind az 1416 cm⁻¹-nél jelentkező O-C-O kötésekhez (karbonát) valamint a 955 cm⁻¹-nél lévő T-O-Si (T=Si, Al) kötésekhez tartozó hullámsávok intenzitása és szélessége azonosnak tekinthető (Panias et al 2007).



24. ábra Különböző frekvencián tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai

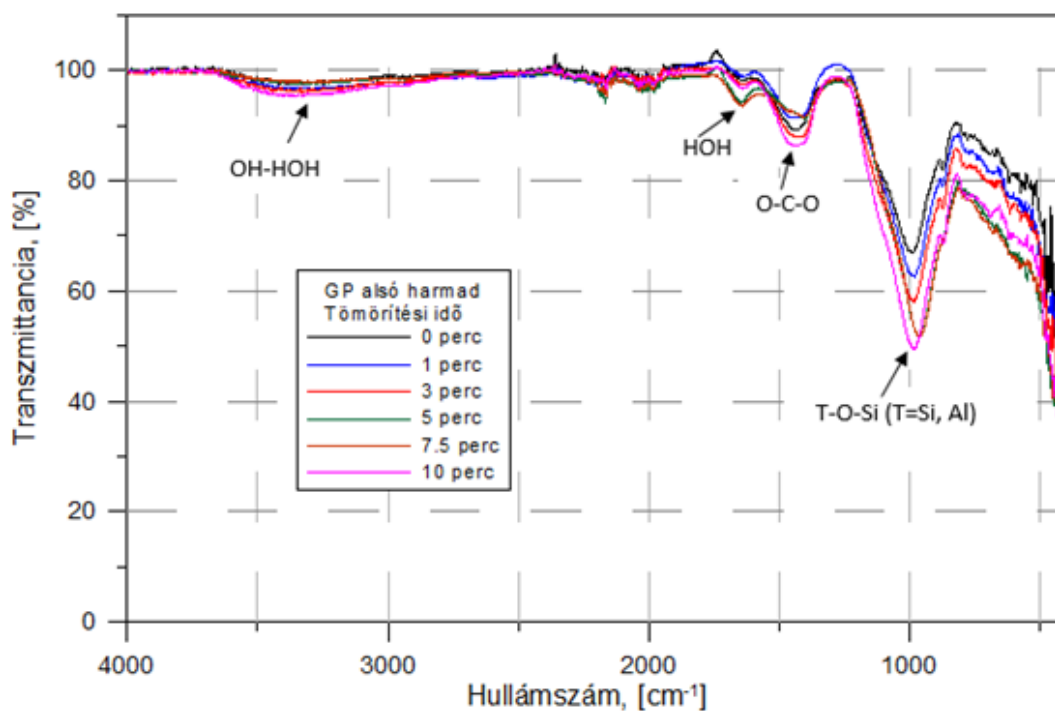
Tömörítési idő

A 25. ábrán látható, hogy a különböző ideig tömörített geopolimerek FT-IR spektrumaiban sincs számottevő eltérés. Legnagyobb eltérés a 3360 cm^{-1} -nél jelentkező OH-HOH kötésekhez és 1645 cm^{-1} -nél lévő H-O-H kötésekhez (adszorbeált víz) tartozó sávok intenzitásában mutatkozik, mely az 5 és 7,5 percig tömörített geopolimerek esetén alacsonyabb intenzitású. (Megjegyzés: E két esetben későbbi időpontban újragyártott geopolimerekről van szó). További eltérés a 950 cm^{-1} környékén jelentkező sávok intenzitásában mutatkozott, ami a T-O-Si (T=Si, Al) kötések aszimmetrikus nyújtó rezgéseire utal. Geopolimerizáció szempontjából ennek a sávnak a változása (magassága és szélessége) jellemző a geopolimerizáció fokára. Nagyobb sávmagasság és sáv szélesség magasabb fokú geopolimerizációra utal (Rattanasak és Chindaprasirt 2009).

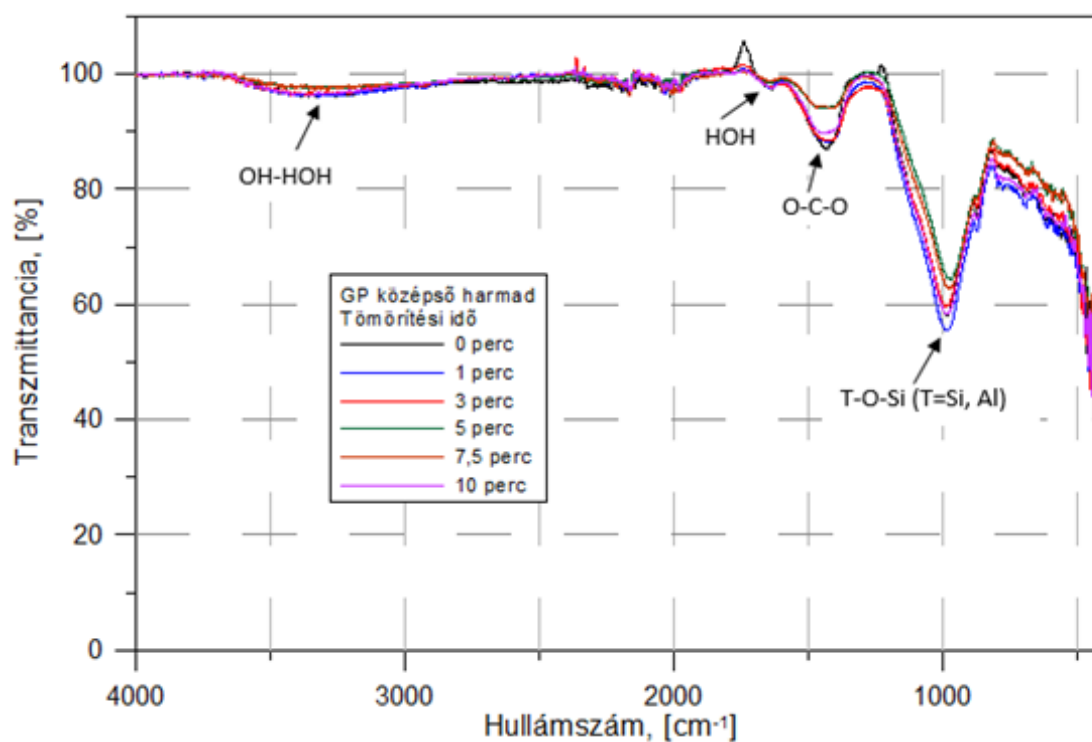


25. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek FT-IR spektrumai

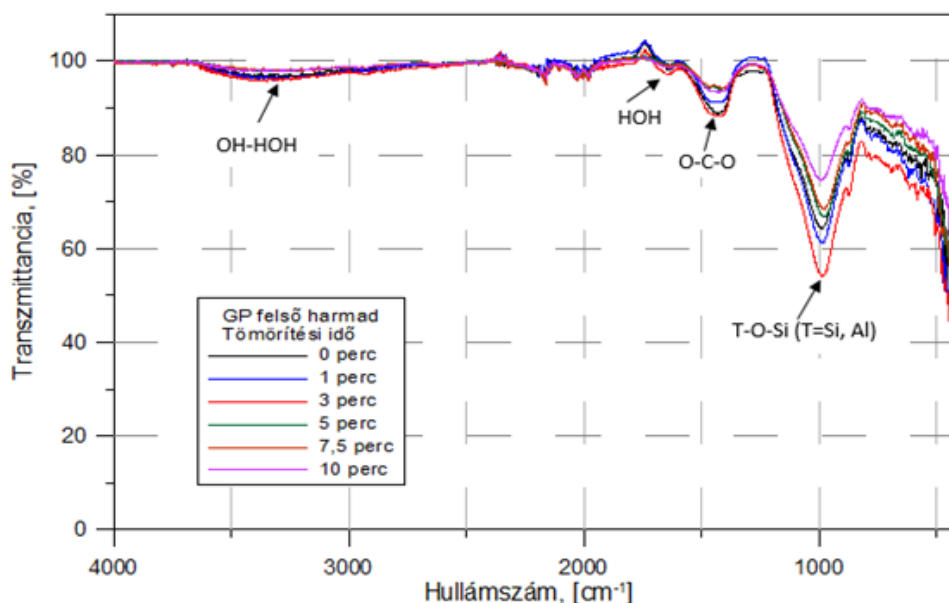
A szilárdságvértékekben tömörítés során bekövetkező fluktuáció megértése érdekében a geopolimereket vízszintes síkok mentén három részre osztottam. A geopolimerek alsó (26. ábra) középső (27. ábra) és felső harmadáról (28. ábra) készült FT-IR ábrákat megvizsgálva egyértelművé válik, hogy miért növekedhetett a nyomószilárdság egy adott tömörítési idő után. A 25. ábrán feltüntetett FT-IR eredményektől való legnagyobb eltérést az OH-HOH kötésekre jellemző sáv jelentős intenzitáscsökkenése jelentette, ami a próbatestek hosszabb idejű tárolása során bekövetkező adszorbeált víz eltávozásával magyarázható. Azonban ha a geopolimerizációs folyamatok mértékét leginkább jellemző 985 cm^{-1} körül jelentkező T-O-Si (T=Al, Si) sávokat megvizsgáljuk, megállapítható, hogy intenzitásuk a geopolimerek mindegyik harmadában eltérést mutatott különböző tömörítési időnél. Továbbá az is látszik, hogy az 5; 7,5 és 10 perces tömörítési időnél a geopolimerek egyes harmadaiban alulról felfelé haladva csökkent a T-O-Si sávok intenzitása. Ezek alapján egyértelművé válik, hogy a túl hosszú tömörítés a geopolimerekben nagyobb mértékű rendezetlenséget (szegregációt) okoz, ami a lejátszódó geopolimerizációs folyamatokat nagymértékben befolyásolhatja (ronthatja).



26. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek alsó harmadáról készült FT-IR spektrumok



27. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek középső harmadáról készült FT-IR spektrumok



28. ábra Különböző ideig tömörített geopolimerek felső harmadáról készült FT-IR spektrumok

6.2. Lignit pernye alapú geopolimer hab termék tulajdonságainak szabályozása

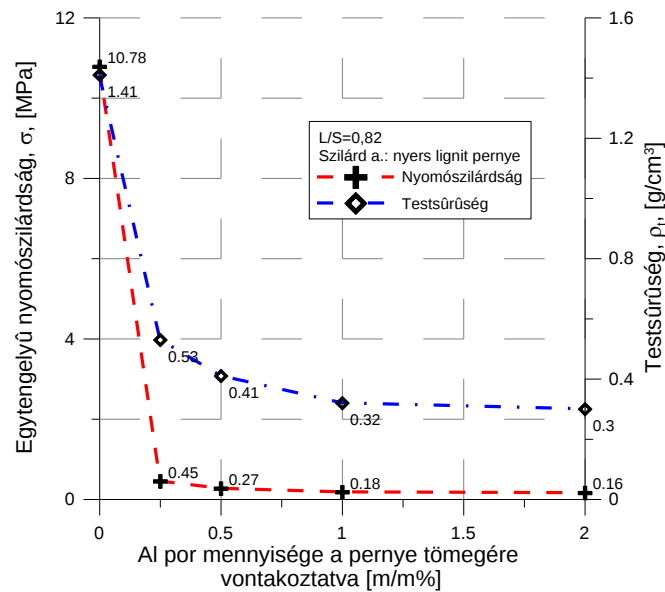
Az alábbi fejezetben a lignit pernye alapú geopolimer habok tulajdonságaiban bekövetkező változásokat mutatom be különböző habosító anyag alkalmazása során. Ezen kívül a pernyefinomságnak a geopolimer paszta folyási viselkedésére és az így előállított geopolimer hab tulajdonságaira gyakorolt hatását is vizsgálom.

6.2.1. Habosítószer adagolás hatása

Al por adagolás

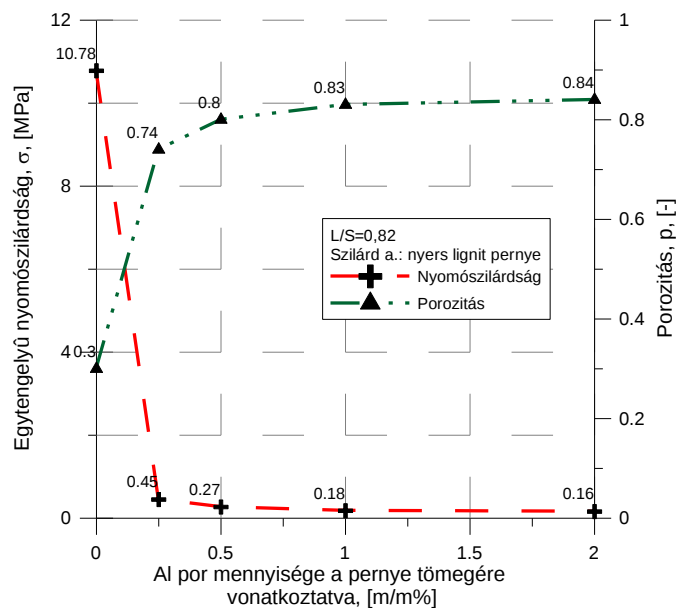
A 29. ábra lignit pernyéből készült geopolimer habok egytengelyű nyomószilárdság és testsűrűség értékeinek változását mutatja különböző mennyiségű Al por habosító anyag használata esetén. Az ábra alapján megállapítható, hogy az Al por már kis mennyiségben (0,25 m/m%) adagolva is jelentős testsűrűség csökkenést ($1,41 \text{ g/cm}^3$ -ről $0,53 \text{ g/cm}^3$ -re) és ezáltal szilárdságromlást idézett elő a habosodott próbatestben. A nyomószilárdság $10,78 \text{ MPa}$ -ról $0,45 \text{ MPa}$ -ra csökkent 0,25 m/m% Al por adagolásnál. A habosítószer további adagolásával mind a testsűrűség, mind a szilárdságérték folyamatosan csökkent, viszont a habosítószer mennyiségének növelése csak egy adott értékig fejtette ki testsűrűség-

csökkentő hatását, e fölött már nem történt lényeges változás (1 m/m% Al por esetén $0,32 \text{ g/cm}^3$, 2 m/m% esetén pedig $0,3 \text{ g/cm}^3$).



29. ábra Az Al por adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére

Hasonló megállapítás tehető, ha geopolimer habok porozitás-változását vizsgáljuk (30. ábra). A próbatestek porozitása 0,5 m/m% Al adagolást követően már nem növekedett számottevően, értéke 80-84 V/V% között változott.



30. ábra Az Al por adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására

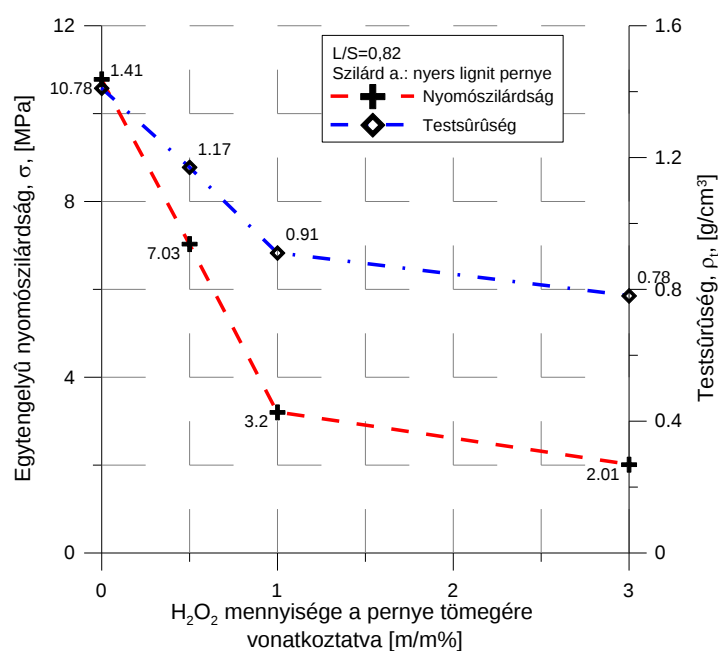
Ha a porozitás értékeket összevetjük a geopolimer habokról készült makrofotókkal (31. ábra), láthatjuk, hogy habosodást követően a próbatestek nagyon hasonló pórusszerkezettel rendelkeztek. Míg a habosítószer nem tartalmazó geopolimerek főként 1 mm alatti pórusokat tartalmaztak, addig a habosított termékek maximális pórusméretei a 10 mm-es méretet is elérték, és igen rendezetlen elhelyezkedést mutattak a próbatestekben. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a nagyobb pórusokat elválasztó „sejtfalakat” is apró, többnyire 1 mm alatti pórusok alkották.



31. ábra *Nyers lignit pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 0,25 m/m% Al por, C: 1 m/m% Al por, D: 2 m/m% Al por)*

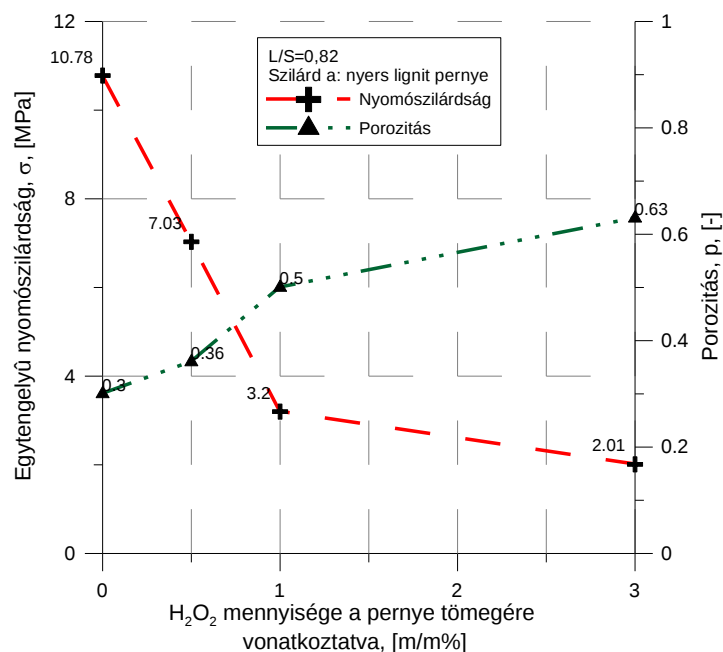
H₂O₂ adagolás hatása

Ha a H₂O₂ adagolás hatását vizsgáljuk, hasonló megállapítás tehető, mint az Al por esetén, azaz a habosítószer mennyiségének növelésével csökken a próbatestek testsűrűsége és ezzel együtt a nyomószilárdsága is (32. ábra). A csökkenés mértéke azonban nem volt olyan drasztikus, mint az Al por alkalmazásánál. 1 m/m%-os adagolásnál a nyomószilárdság érték a kezdeti 10,78 MPa-ról 3,2 MPa-ra, míg a testsűrűség 1,41 g/cm³-ről 0,91 g/cm³-re csökkent. Bár a H₂O₂ adagolással a geopolimer paszta viszkozitása kismértékben megváltozott a habosítószer magas (70 m/m%) víztartalma, továbbá a H₂O₂ bomlása során az O₂ gáz mellett keletkező víz miatt, ugyanakkor a mérések során felhasznált H₂O₂ oldat mennyisége egyik esetben sem haladta meg a pernye tömegére vonatkoztatott 3%-ot. Így a paszta folyadék/szilárd anyag aránya sem változott jelentősen (a paszta folyadék tartalma 45 m/m%-ról maximum 45,7 m/m%-ra növekedett).



32. ábra A H_2O_2 adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére

Ha a próbatestek testsűrűségét, porozitását (33. ábra) és pórusszerkezetükről készült makrofotókat (34. ábra) megvizsgáljuk, egyértelművé válik, hogy az Al por adagoláshoz képest kisebb mértékű testsűrűség és ezáltal nyomószilárdság csökkenés a habosodás mértékével magyarázható. A H_2O_2 mennyisége döntően befolyásolta a képződő pórusok méretét. Amíg 0,5 m/m% H_2O_2 adagolás a geopolimer pórusszerkezetében nem okozott jelentős változást (a pórusok jellemzően 1 mm alattiak voltak), addig 1 és 3 m/m%-os adagolásánál a buborékok koaleszkálásának következtében már lényegesen nagyobb pórusok alakultak ki. Méretük 5-6 mm-t is elérte, míg 3 m/m% H_2O_2 adagolásnál 10 mm-es pórusok is megfigyelhetők.



33. ábra A H₂O₂ adagolás hatása a lignit pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására



34. ábra Nyers lignit pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 0,5 m/m% H₂O₂, C: 1 m/m% H₂O₂, D: 3 m/m% H₂O₂)

6.2.2. Pernye őrlési finomság hatása

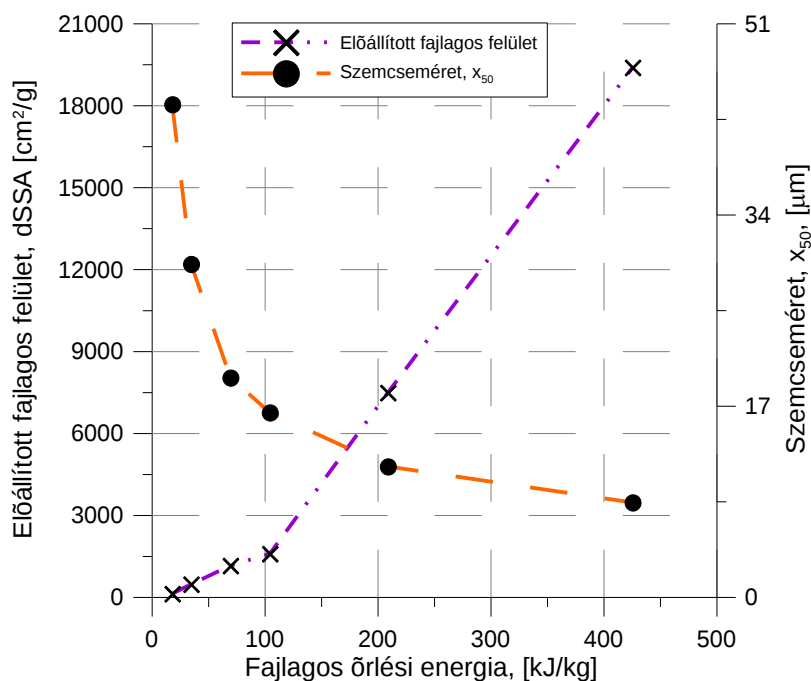
Alábbiakban őrlés során a pernye finomságában bekövetkező változásokat, a pernyefinomságnak a geopolimer paszta folyási tulajdonságaira és adott habosítószer adagolásnál (3 m/m% H₂O₂) a habosodásának mértékére gyakorolt hatását mutatom be.

Lignit pernye őrlési kinetikája

Az őrlés megindulásakor az anyag aránylag gyorsan finomodik, az őrléshez szükséges munka (adott esetben őrlési idő) megközelítőleg arányos a létrejött új felülettel, azaz a képződő őrlemény diszperzitásfokával. Ezen a szakaszon – melyet Rittinger-szakasznak nevezünk – a részecske-kölcsönhatás elhanyagolhatóan kicsi. A 35. ábra jól mutatja az újonnan képződött fajlagos felület és fajlagos őrlési energia közötti közel lineáris kapcsolatot. Megfigyelhető, hogy a pernyeőrlemények szemcsemérete az őrlés kezdeti szakaszában intenzív csökkenést mutatott. Elsősorban a nagyobb méretű szemcsék törése következett be. Az őrlés további szakaszában (30 perc őrlés után) jelentős fajlagos felület növekedés tapasztalható, amely a finom pernyeszemcsék megnövekedett mennyiségének tulajdonítható. 120 perces őrlésnél már jelentős mennyiségben (10% fölött) keletkeztek mikrométer alatti szemcsék, ami a fajlagos felület növekedésében is megmutatkozott. A pernyeőrlemények főbb jellemzőit a 12. táblázatban foglaltam össze.

12. táblázat Lignit pernye őrlemények nevezetes szemcseméretei és fajlagos felülete

Anyagtulajdonság	Pernye őrlési idő [min]						
	0	5	10	20	30	60	120
$x_{10} (\mu\text{m})$	10,3	10	8,4	6,5	5,8	2,4	0,5
$x_{50} (\mu\text{m})$	48,4	43,8	29,6	19,5	16,4	11,6	8,4
$x_{80} (\mu\text{m})$	112,6	91,7	68,1	45,9	33,7	27,9	16,1
Fajlagos felület, SSA (cm^2/g)	2016,2	2133,8	2481,3	3163,0	3598,9	9494,8	21400,4
Előállított fajlagos felület, dSSA (cm^2/g)	0	117,6	465,1	1146,8	1582,7	7478,6	19384,2



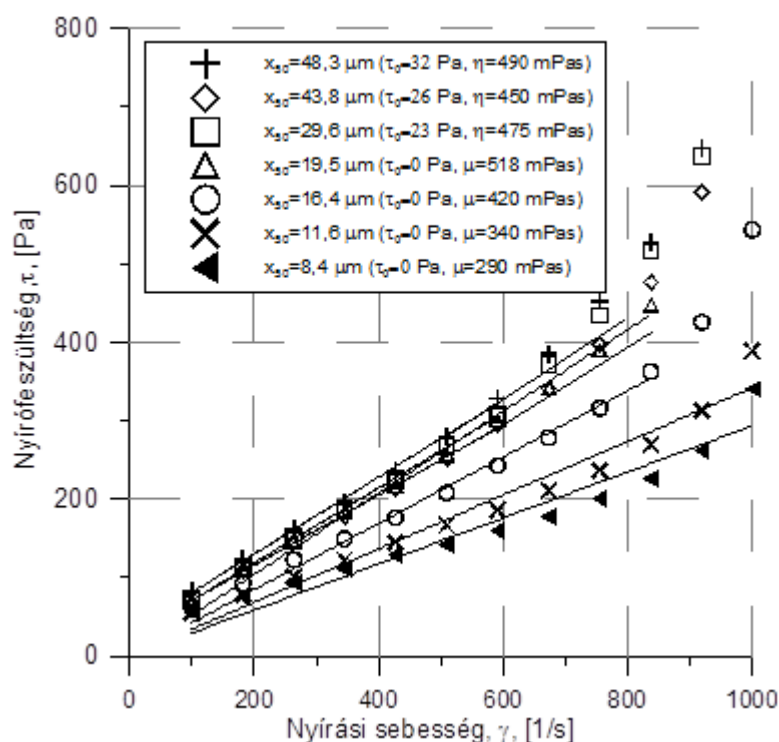
35. ábra Lignit pernye őrlési kinetikája

Geopolimer paszta folyási jellemzői

A szakirodalmi részben már említettem, hogy a zagyok (jelen esetben a geopolimer paszta) viszkozitását a benne lévő aktiváló oldat mennyisége nagymértékben befolyásolja.

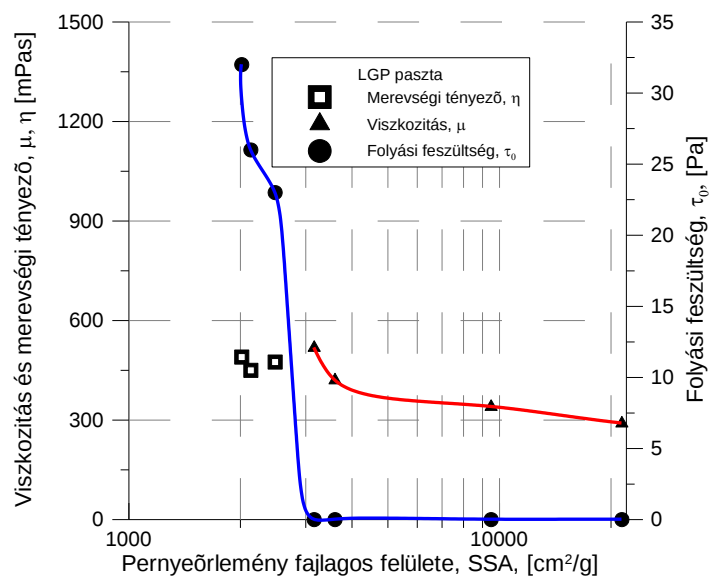
A tömörített geopolimerek és geopolimer habok készítésénél használt receptúrát ebben az esetben nem tudtam alkalmazni, mivel a geopolimer paszta rövid kötési ideje nem tette lehetővé folyási viselkedésének tanulmányozását. Ennek kiküszöbölése érdekében a pasztában lévő vízüveg mennyiségét teljes egészében 8 M-os NaOH oldatra cseréltem, megtartva az aktiváló oldat/szilárd anyag arányt ($L/S=0,82$). Az így kapott paszta már alkalmas volt a vizsgálatok elvégzésére, amelyeket közvetlenül a paszta bekeverése után hajtottam végre.

A 36. ábrán feltüntetett pontokat az Anton Paar Physica MCR 51 rotációs reométer vezérlő szoftvere mérte és számította. A nyírási sebességet a forgó henger fordulatszámából, a nyírási feszültséget (τ) a forgó henger tengelyén mért nyomatékból számította ki. A mért pontokra illesztett egyenesek meredeksége Newtoni folyási viselkedésű anyagoknál az abszolút viszkozitást (μ), míg Bingham plasztikus anyagoknál a merevségi tényező (η) értékét adja meg.



36. ábra Különböző őrlési finomságú lignit pernyéből készült geopolimer paszták nyíró görbái

Az eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált tartományban, amikor a pernye 50%-os szemcsemérete $x_{50} \geq 29,6 \mu\text{m}$ ($\text{SSA} < 2481 \text{ cm}^2/\text{g}$) volt, a paszta Bingham-plasztikus folyási viselkedést mutatott 23-32 Pa közötti folyási határfeszültséggel ugyanakkor a pernye szemcsefinomodásának hatására csökkent a merevségi tényező értéke $[\eta]$. Amikor a pernye nagyobb finomsággal ($x_{50} < 19,5 \mu\text{m}$, $\text{SSA} > 3163 \text{ cm}^2/\text{g}$) rendelkezett, a paszta reológiája megváltozott és Newtoni-folyadékként viselkedett, nyugalmi határfeszültség értéke 0 Pa volt. A pernye fajlagos felületének további növekedésével (szemcseméretének csökkenésével) a geopolimer paszta viszkozitása $\mu=518 \text{ mPas}$ -ról $\mu=290 \text{ mPas}$ -ra változott. Ezek alapján elmondható tehát, hogy a pernye finomságának változása jelentős hatással van a geopolimer paszta folyási viselkedésére, ami a geopolimer hab pórusszerkezetének kialakulását is jelentősen befolyásolhatja. A 37. ábra a különböző pernyefinomságú geopolimer paszták főbb reológiai tulajdonságait szemlélteti a pernyefinomság függvényében.



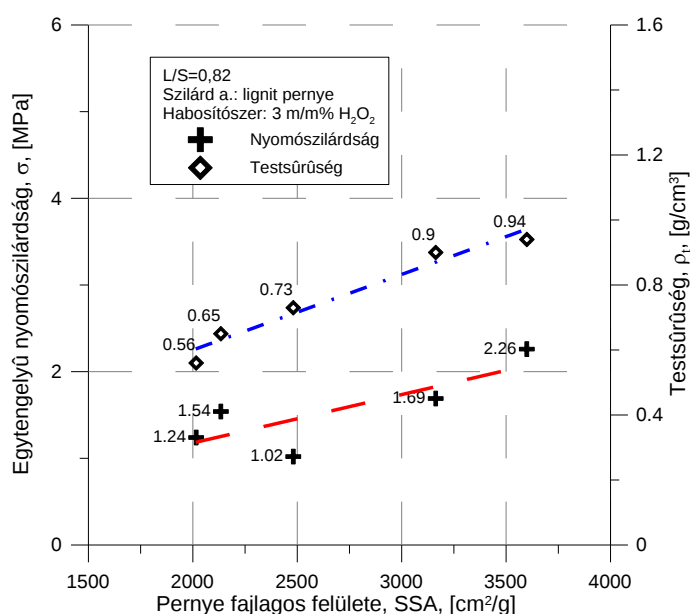
37. ábra Lignit pernye alapú geopolimer paszta reológiájának változása a pernyefinomság függvényében

Geopolimer hab tulajdonságai

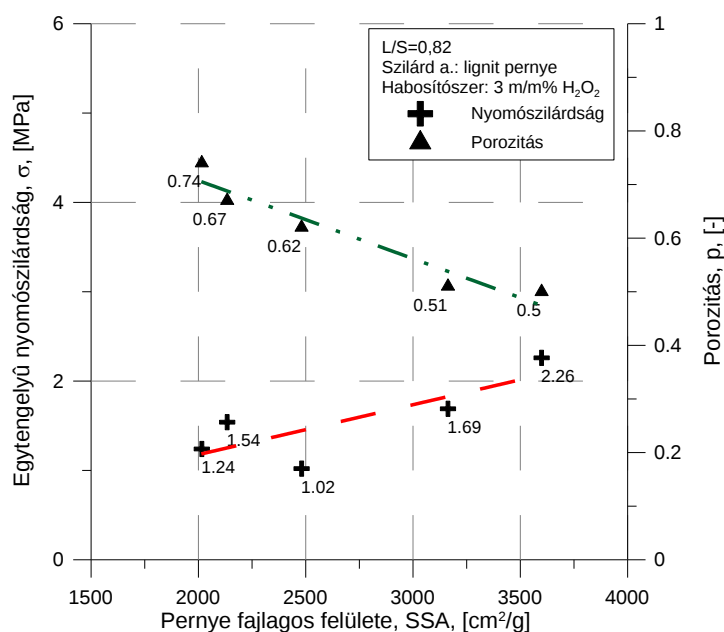
Továbbiakban a pernyefinomságnak a geopolimer habok tulajdonságaira gyakorolt hatását mutatom be 3 m/m% H₂O₂ habosítószer adagolás esetén. A vizsgálatokat csak 2016-3600 cm²/g fajlagos felületű pernyeörleményeknél tudtam elvégezni, mivel nagyobb pernyefinomságnál (9495 és 21400 cm²/g) a geopolimer paszta a hozzáadott H₂O₂ oldat hatására azonnal habosodott és a keverőtégelyben megkötött. Ez elsősorban a nagy fajlagos felületnek és ezáltal nagyobb reakcióképességnek tulajdonítható, továbbá a lignit pernye számos olyan komponenst is tartalmaz (pl. el nem égetett szén), amely őrlés során a megnövekedő fajlagos felületének következtében katalizátorként viselkedve, felgyorsíthatja a H₂O₂ bomlását (Heard és Senfile 1982). Ennek pontos megismerése további vizsgálatokat igényelne, melyek azonban meghaladják a dolgozat célkitűzéseit.

A pernyefinomság növekedésének hatására a geopolimer paszta megváltozó folyási viselkedése jól nyomon követhető a geopolimer habok testsűrűség (38. ábra), porozitás (39. ábra) és ezáltal a nyomószilárdság értékeinek változásában egyaránt. A 38. ábrán jól látszik, hogy a pernye növekvő fajlagos felületével a geopolimer habok testsűrűsége is növekedett, ami a geopolimer paszta csökkenő viszkozitásával magyarázható. A H₂O₂ bomlása során keletkező O₂ gáz az alacsonyabb viszkozitású geopolimer pasztából könnyebben el tudott távozni, ami tömörebb szerkezetű – ezáltal nagyobb szilárdságú – geopolimer hab kialakulását eredményezte. A testsűrűség növekedése mellett azonban a pernye mechanikai aktiválása is szerepet játszott a szilárdságértékek változásában, amelyet

a 3163 és 3600 cm²/g fajlagos felületű pernyékből készült habok értékei is jól mutatnak. Látható, hogy ebben a két esetben a habok testsűrűsége és porozitása közel azonos volt, míg a szilárdságuk eltért (39. ábra). A nagyobb fajlagos felületű pernyéből készült geopolimer hab magasabb szilárdságot mutatott, ami alátámasztja számos tanulmányban fellelhető megállapítást (Kumar *et al* 2007, Kumar és Kumar, 2011, Singh *et al.* 2018, Mucsi *et al.* 2009, Máдай *et al.* 2015, Mucsi *et al.* 2015), miszerint az alapanyag őrléssel megvalósított mechanikai aktiválásával növelhető a geopolimerek szilárdsága.



38. ábra Pernyefinomság hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és testsűrűségére



39. ábra Pernyefinomság hatása a geopolimer hab nyomószilárdságára és porozitására

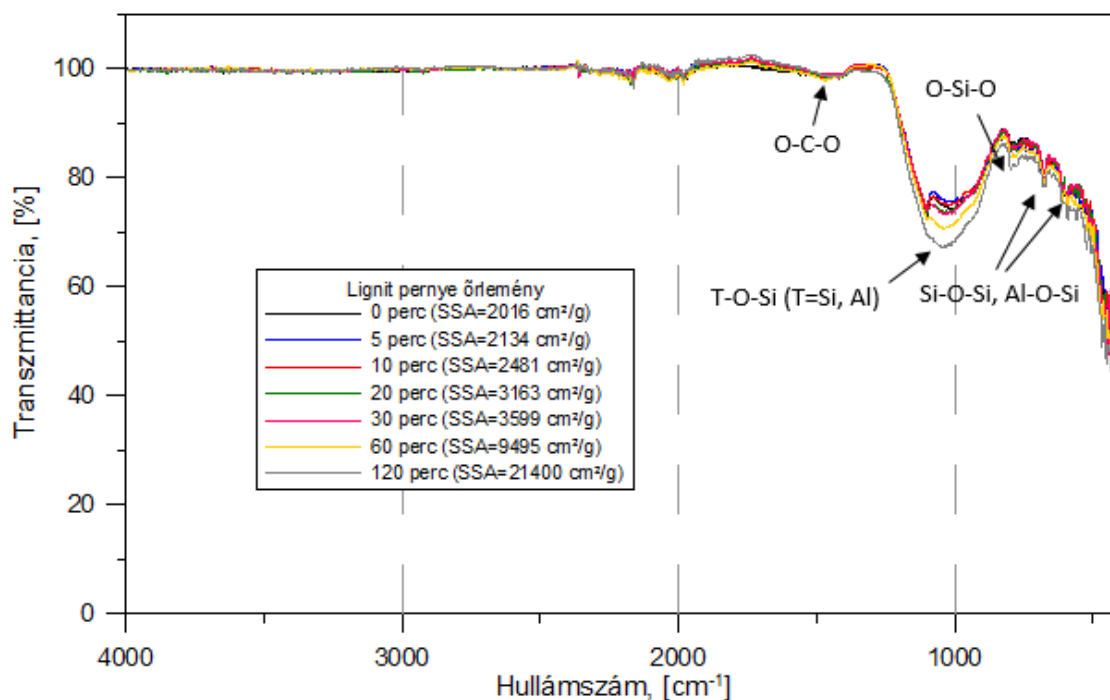


40. ábra Geopolimer habmintákról készült képek (SSA_{pernye} : A. $2016 \text{ cm}^2/\text{g}$, B. $2134 \text{ cm}^2/\text{g}$, C. $2481 \text{ cm}^2/\text{g}$, D. $3599 \text{ cm}^2/\text{g}$)

FT-IR eredmények

Lignit pernye őrlemények FT-IR spektruma

A pernyeőrlemények IR spektrumát a 41. ábra szemlélteti. Látható, hogy amikor a pernye $2016\text{--}3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ közötti fajlagos felülettel rendelkezett a T-O-Si (T=Si, Al) kötésekre utaló sáv kettős csúccsal (1101 és 1009 cm^{-1}) figyelhető meg, ami a pernye szemcseméretének további finomodásával (fajlagos felületének növekedésével) egy széles sávvá alakult át. Emellett O-C-O kötések nyújtó rezgéseire (karbonáttartalomra) utaló lapos sáv is megjelenik (1456 cm^{-1}), a 678 , illetve 598 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sávokban Si-O-Si és Al-O-Si kötések szimmetrikus nyújtó rezgése figyelhető meg, míg 796 és 778 cm^{-1} -nél lévő kettős sáv O-Si-O kötésre (kvarcra) utal (Criado et al. 2005).



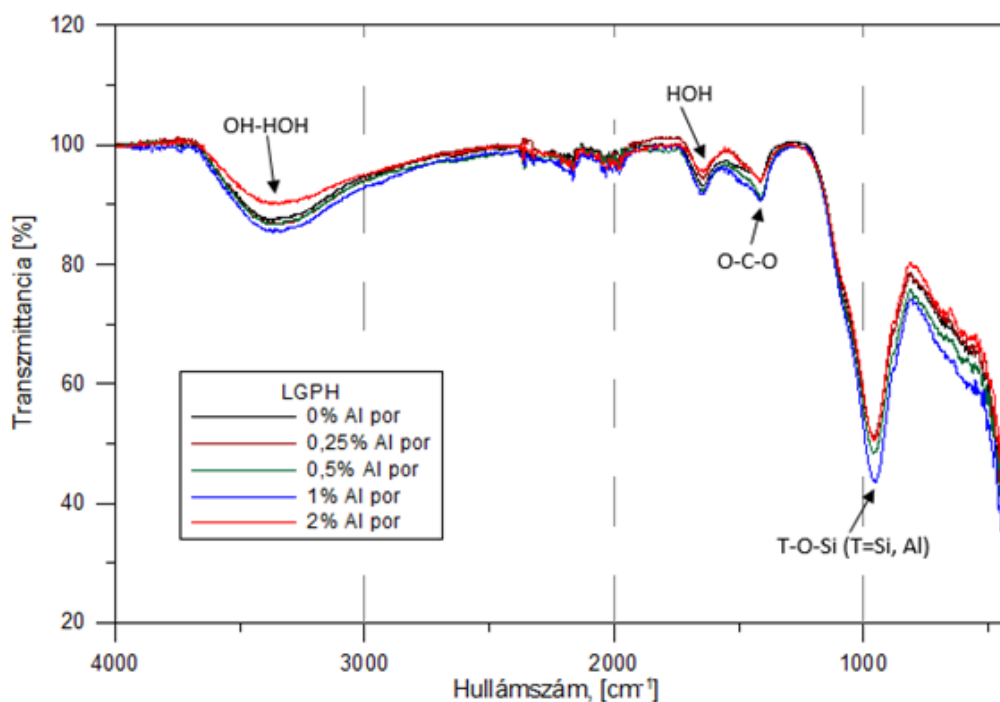
41. ábra Lignit pernye őrlemények FT-IR spektrumai

Habosítószer adagolás hatása

A 42.-43. ábrák az Al por és H₂O₂ habosítószerrel előállított geopolimer habok IR spektrumait mutatják. A 42. ábra alapján megállapítható, hogy a pernye FT-IR spektrumához (41. ábra) képest lényeges eltérés mutatkozott a geopolimer habok esetén (új sávok jelentek meg). Legszembetűnőbb a 3370 cm⁻¹ és 1644 cm⁻¹ körül jelentkező, kötött vízmolekulák nyújtó (OH) és hajlító (HOH) rezgéseire utaló széles sávok, amelyek a geopolimer szerkezetében adszorbeálódtak vagy az üregekbe csapdázódtak (Swanepoel és Strydom 2002, Fernandez-Jimenez és Palomo 2005, Panias et al. 2007). Ezek intenzitása az Al por mennyiségének növelésével csökkent, amit az Al por és NaOH reakciója okoz, de a pontos mechanizmus felderítése túlmutat a dolgozat célkitűzésein. Megfigyelhető továbbá, hogy a pernyénél 1456 cm⁻¹-nél jelentkező (O-C-O kötésre utaló) sáv a geopolimer habok esetén alacsonyabb hullámszám érték felé (kb. 1413 cm⁻¹) tolódott, míg intenzitásuk növekedett. Ez nátrium-karbonát (Na₂CO₃) jelenlétét jelzi, ami a nagyon lúgos NaOH folyadékfázis atmoszférikus környezetben végbemenő karbonátosodása miatt következett be (Swanepoel és Strydom 2002, Criado et al. 2005). A pernyénél 1009 cm⁻¹-nél T-O-Si (T=Si, Al) kötésekhez tartozó sávok a geopolimer habok esetén alacsonyabb hullámszám (960 cm⁻¹) felé tolódtak el, ami új termék (amorf Na-aluminoszilikát gélfázis) kialakulását

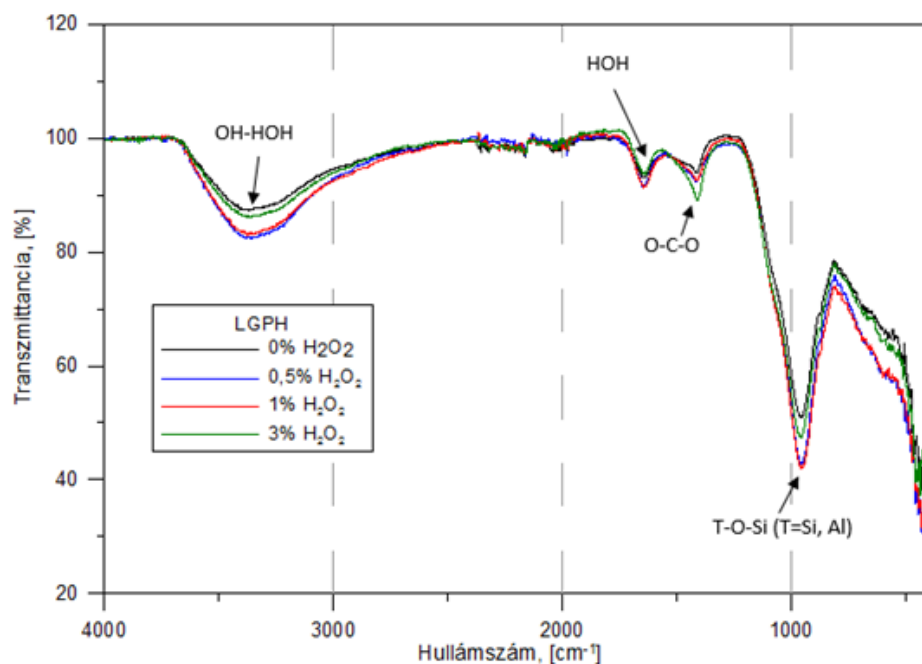
jelzi (Swanepoel és Strydom 2002, Fernandez-Jimenez és Palomo 2005, Lee és van Deventer 2002a, Criado et al. 2005).

Továbbá a pernyénél 678, illetve 598 cm^{-1} -nél jelentkező (Si-O-Si és Al-O-Si kötések szimmetrikus nyújtó rezgéseire utaló) abszorpciós sávok, illetve a 796 és 778 cm^{-1} -nél lévő kettős sáv geopolimerizáció után eltűntek.



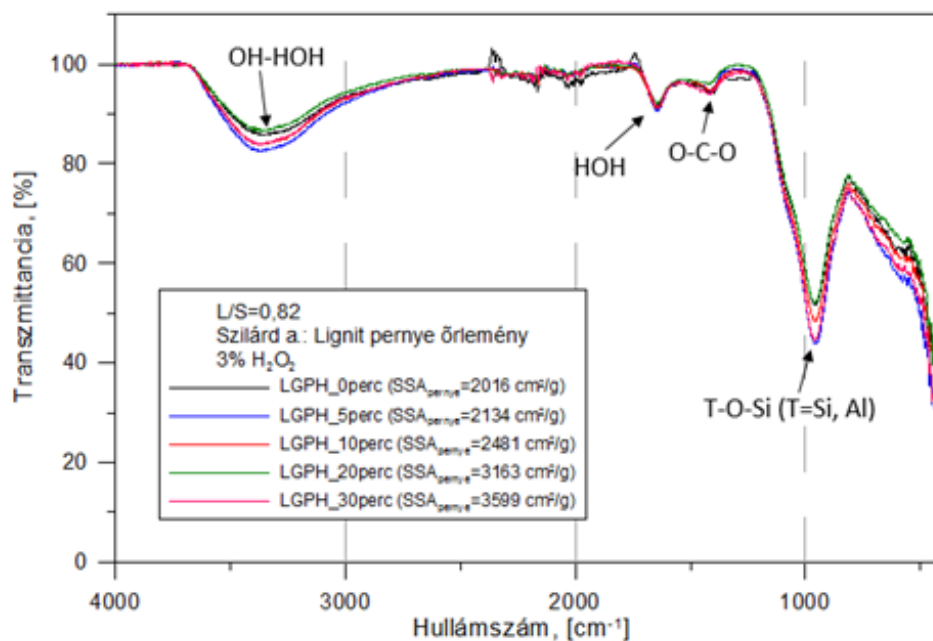
42. ábra Al por habosítószerrel készült geopolimer habok FT-IR spektruma

Hasonló megállapítás tehető a H_2O_2 oldattal habosított geopolimerek esetén is (43. ábra). Itt is ugyanazok a sávok jelentek meg, mint Al por alkalmazása során. Intenzitásuk is hasonlóknak mondható. Legnagyobb eltérés a 3 m/m% H_2O_2 adagolás után kapott geopolimer haboknál figyelhető meg, az O-C-O kötésre utaló sáv nagyobb intenzitást mutat, mint a többi esetben.



43. ábra H_2O_2 habosítószerrel készült geopolimer habok FT-IR spektruma

A lignit pernye szemcsefinomságának a geopolimer habok szerkezetére gyakorolt hatását adott mennyiségű habosítószer (3 m/m% H_2O_2) alkalmazásánál megvizsgálva (44. ábra) megállapítható, hogy az a habok szerkezetében nem okozott jelentős változást. Az FT-IR spektrumok sávintenzitásaiban nincs számottevő eltérés, új sávok egyik esetben sem jelentek meg.



44. ábra Lignit pernye őrleményekből készült geopolimer habok FT-IR spektruma

XRD

A geopolimer habok szerkezetének vizsgálatára ATR-FTIR mérések mellett egyes (szerkezetváltozás szempontjából legérdekesebbnek ígérkező) minták XRD vizsgálatára is sor került. A 13. táblázatban foglaltam össze a vizsgálat eredményeit, kiemelve a minták közti főbb eltéréseket. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a geopolimer hab minták ásványi összetétele megváltozott. Az alkalmazott habosítószer, illetve pernyefinomság változtatásával létrejött kristályos fázisátalakulásokban azonban egyértelmű trend nem figyelhető meg. Ez a pernye inhomogenitásával magyarázható. Az azonban jól kivehető, hogy az Al por használatával csökkent a geopolimer kvarc és mullit-tartalma. Továbbá 2 m/m% Al por, illetve H₂O₂ habosító alkalmazásával új ásvány, a thénardit (α - Na₂SO₄) jelent meg.

13. táblázat Lignit pernye alapú geopolimer habok ásványi összetételének alakulása különböző habosítószer alkalmazása során

Fázis neve	LGP	LGPH 0,25% Al	LGPH 2% Al	LGPH 0,5% H ₂ O ₂	LGPH 3% H ₂ O ₂	LGPH 10 min	LGPH 30 min
	m/m%						
Kvarc	15,1	12,8	13,5	14,5	11,3	17,4	14,5
Mullit 2:1	1,1	0,3	0,2	0,9	0,8	1,3	0,9
Maghemit	4,9	4,3	3,9	5,3	3,7	5,1	5,2
Albit	1,7	2,2	2,4	0,0	1,5	1,1	2,9
Kalcit	4,0	7,5	5,3	4,1	7,5	4,4	5,1
Akermanit	3,9	4,0	3,6	4,5	3,3	5,0	4,5
Hematit	3,7	3,7	2,8	3,4	2,8	4,3	4,0
Oligoklász An16	7,6	8,3	6,1	11,7	5,4	8,8	7,9
Thénardit	-	-	3,3	0,6	1,8	1,5	-
Anhidrit	-	-	0,2	-	-	-	-
Rutil	-	-	0,8	-	-	-	-
Amorf	58,0	57,0	58,0	55,0	62,0	51,0	55,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

6.3. Barnaszénpernye alapú geopolimer hab tulajdonságainak szabályozása

Az alábbi fejezetben a barnaszén pernye alapú geopolimer habok tulajdonságaiban bekövetkező változásokat mutatom be különböző kémiai habosítószer alkalmazása során. Ezen kívül a pernyefinomságnak a geopolimer paszta folyási viselkedésére és az így előállított geopolimer hab tulajdonságaira gyakorolt hatását is vizsgálom.

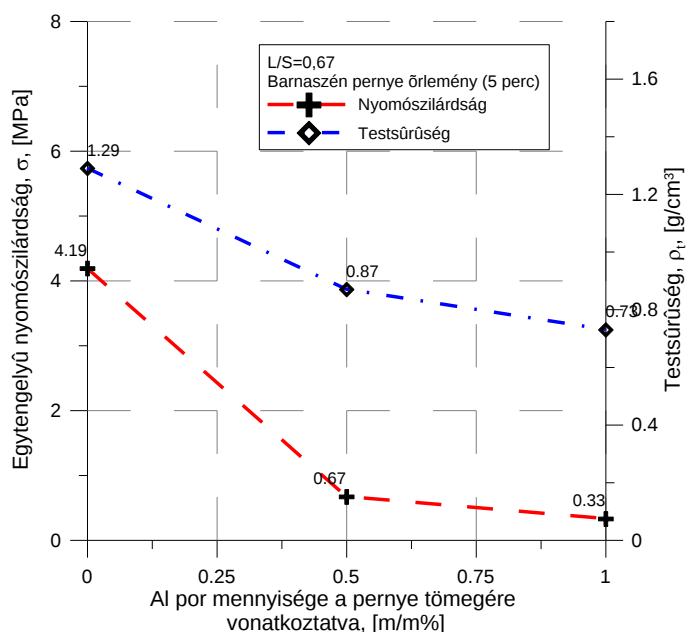
6.3.1. Habosítószer adagolás hatása

Al por adagolás

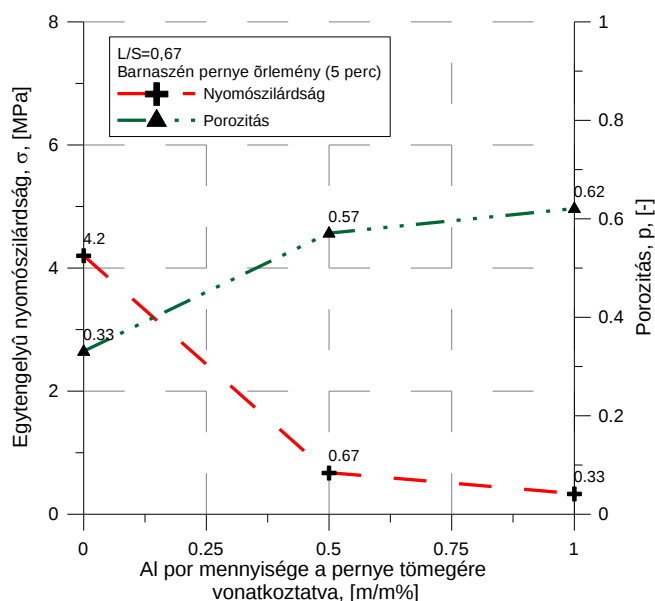
A barnaszén pernye alapú geopolimer paszta Al porral történő habosítása során hasonló viselkedést mutatott, mint a lignit pernye alapúak. Azonban fontos megjegyezni, hogy a geopolimer paszta az Al por hozzáadását követően, a formába töltés során, kb. 1-2 percen belül megkötött. Továbbá az Al por mennyiségének növelése csökkentette a habosított paszta bedolgozhatóságát, ezért csak 0,5, illetve 1 m/m% Al por adagolás mellett kaptam értékelhető eredményeket, melyeket a 45. ábrán szemléltetek.

A 45. ábra alapján megállapítható, hogy az Al por már kis mennyiségben (0,5 m/m%) adagolva is szilárdság- és testsűrűségcsökkenést idézett elő a habosodott próbatestben. Ennek mértéke azonban nem olyan drasztikus, mint a lignit pernye alapúaknál (29. ábra). Ez elsősorban a geopolimer paszták eltérő L/S arányával és pernyefinomságával, ezáltal pedig eltérő folyási viselkedésükkel magyarázható. A barnaszén pernye alapú geopolimer paszta nagyobb mennyiségben (60 m/m%) tartalmazott pernyét, ami ráadásul durvább szemcsézetű ($x_{50}=71,8\ \mu\text{m}$) is volt, mint a lignit pernye alapú ($x_{50}=48,4\ \mu\text{m}$). Ha túl nagy viszkozitású a geopolimer paszta, a habosítószer nem képes azt megfelelő mértékben habosítani.

A próbatestek porozitását megvizsgálva (46 ábra) az látszik, hogy a habosítószert nem tartalmazó próbatestek porozitása 33 V/V%-ról 62 V/V%-ig növekedett a hozzáadott Al por mennyiségétől függően.



45. ábra Al por adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére

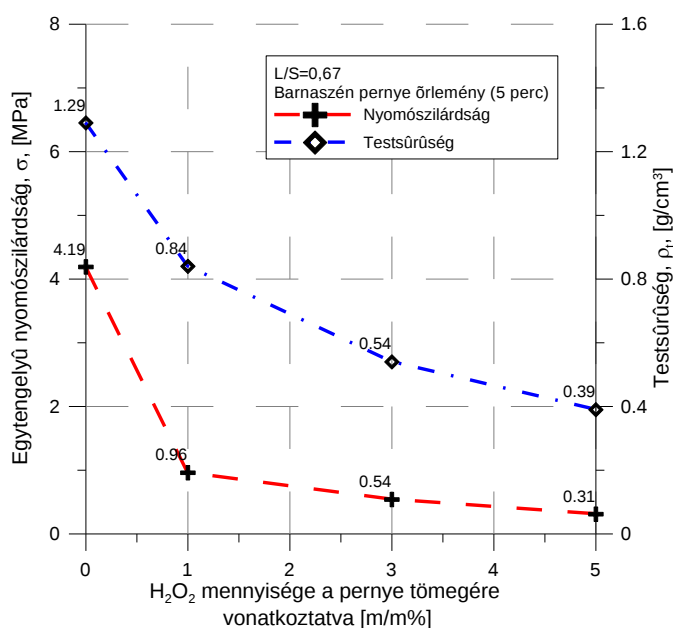


46. ábra Al por adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására

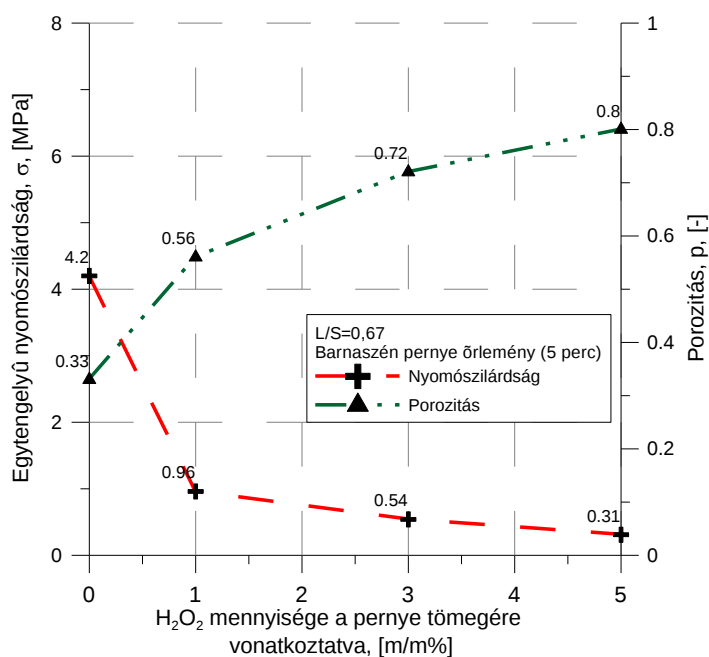
H_2O_2 adagolás hatása

A H_2O_2 adagolás a barnaszén pernye alapú geopolimer pasztáknál is hasonló viselkedést mutatott, mint a lignit pernye alapúak esetén, azaz már kis mennyiségben (1 m/m%) alkalmazva is jelentősen csökkentette a próbatestek testsűrűségét és porozitását, ezáltal a nyomószilárdságukat is (47. ábra). A H_2O_2 1 m/m%-os adagolásánál a geopolimer habok nyomószilárdsága a kezdeti 4,2 MPa-ról 0,96 MPa-ra változott, míg testsűrűségük

1,29 g/cm³-ről 0,84 g/cm³-re csökkent, porozitásuk pedig 33 V/V%-ról 56 V/V%-ra emelkedett. A H₂O₂ nagyobb mennyiségben történő adagolásával a habok testsűrűsége tovább csökkent, a változás azonban kisebb mértékű, amit a görbék meredekségének csökkenése is jól mutat. A próbatestek porozitása (48. ábra) a kezdeti 30%-ról 80%-ig növekedett.

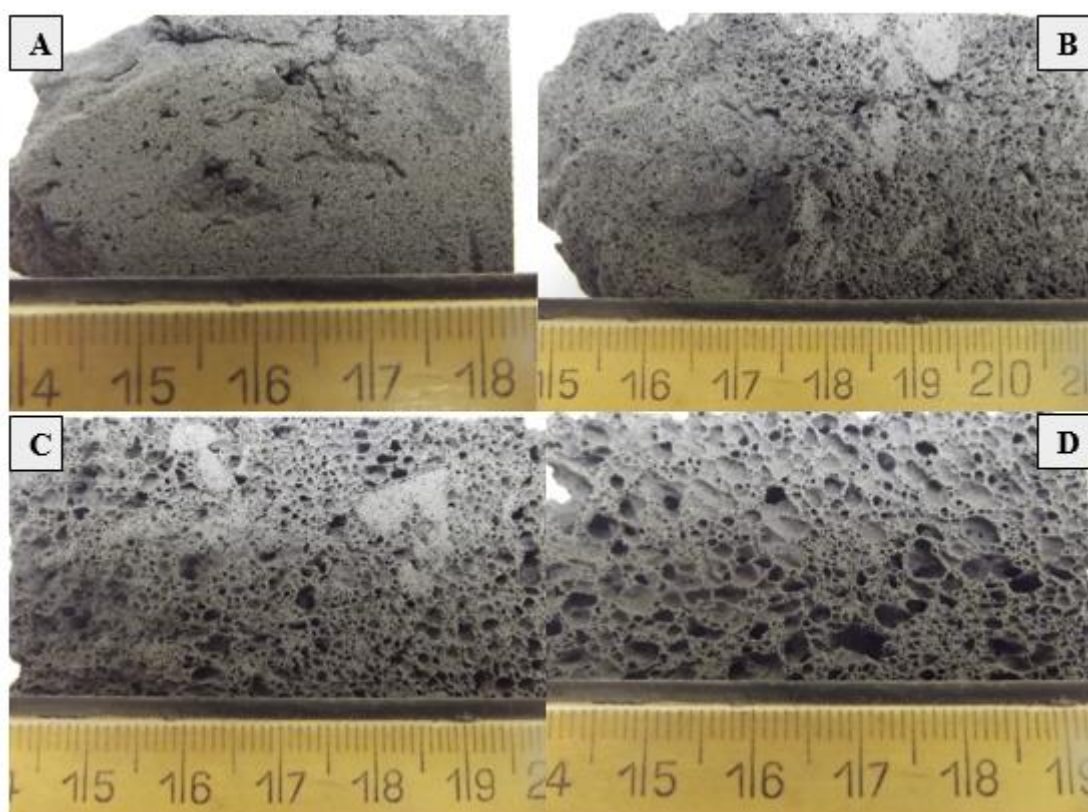


47. ábra A H₂O₂ adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és testsűrűségére



48. ábra A H₂O₂ adagolás hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdságára és porozitására

A geopolimer habok pórusszerkezetét megvizsgálva (49. ábra), megfigyelhető, hogy a nem habosított próbatest relatíve tömör szerkezetű volt, a benne lévő pórusok igen apró méretűek, szabad szemmel alig láthatók. Ezzel szemben a H_2O_2 -dal habosított termékek jelentős mennyiségű és különböző méretű pórusokat tartalmaztak. A H_2O_2 1 m/m%-os adagolásánál a habokat jellemzően 1 mm alatti pórusok alkották, míg a habosítószer mennyiségének további növelésével a pórusok mérete is megváltozott, 5%-os adagolásnál méretük a 2-3 mm-t is meghaladta, ami a buborékok koaleszkálásával magyarázható.



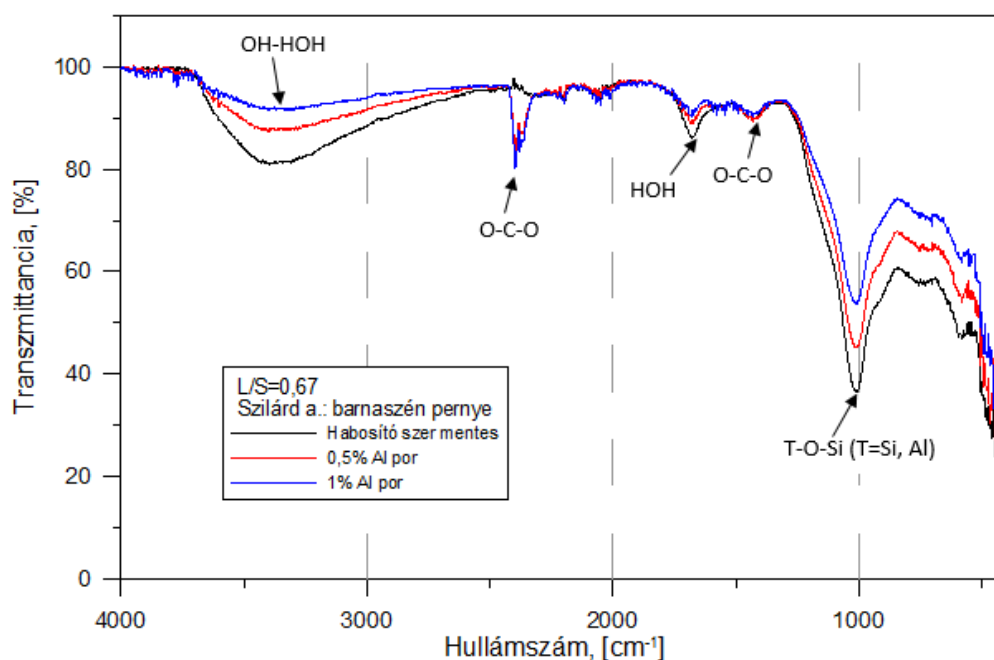
49. ábra Barnaszén pernye alapú geopolimer habok (A: habosítószer nélküli, B: 1 m/m% H_2O_2 , C: 3 m/m% H_2O_2 , D: 5 m/m% H_2O_2)

FT-IR

Al por adagolás

A FT-IR eredmények azt mutatták (50. ábra), hogy az Al por a geopolimer habok szerkezetében változást eredményezett. A habosítószer nem tartalmazó geopolimer FT-IR spektrumához képest a legnagyobb eltérést a 2340 cm^{-1} körüli új kettős sáv megjelenése mutatta, ami vízben oldott CO_2 jelenlétét feltételezi. A sáv intenzitása az Al por

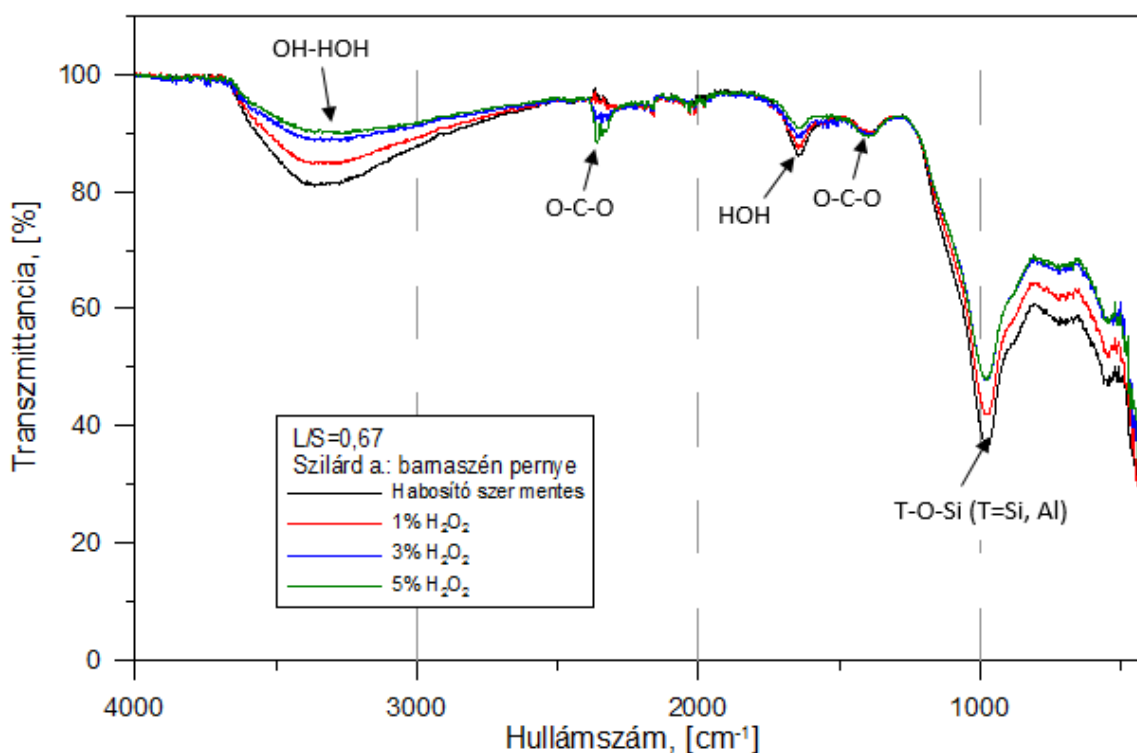
menyiségétől függően változott. További eltérés a $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ közötti széles sáv és 1600 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitásában mutatkozott, ami H-OH kötésekre (kötött víz jelenlétére) utal. Ezek intenzitása az Al por mennyiségének növelésével csökkent, ami arra vezethető vissza, hogy az alumínium por lúggal való reakciója során a képződött gél eltérő mennyiségben vett fel vizet a szerkezetébe. További eltérés a 975 cm^{-1} -nél lévő T-O-Si (T=Si, Al) kötésekhez tartozó sáv, amelynek intenzitása az Al por adagolásával csökkent. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb vízmennyiség a kialakuló gél szilikátrezgéseinek abszorpcióját is csökkenti.



50. ábra Barnaszen pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektruma eltérő mennyiségű Al por habosítószer adagolásánál

H₂O₂ adagolás hatása

A H₂O₂ habosítószerrel készült habok FT-IR spektrumai (51. ábra) hasonló változásokat mutatnak, mint az Al porral habosított termékeké. Ebben az esetben is jellemzően 4 sáv (a $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ közötti, a 2340 cm^{-1} -nél jelentkező, az 1644 cm^{-1} -es és a 975 cm^{-1} -es sáv) intenzitása változott meg. Az OH - HOH kötésekre utaló sávok intenzitása itt is csökkenő tendenciát mutatott az adagolt H₂O₂ mennyiségétől függően, továbbá a 2340 cm^{-1} -nél új sáv megjelenése figyelhető meg, amely intenzitása a H₂O₂ mennyiségével növekedett. További eltérés a 975 cm^{-1} -nél lévő T-O-Si (T=Si, Al) kötésekhez tartozó sáv, amelynek intenzitása a H₂O₂ adagolásával csökkent.



51. ábra Barnaszen pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektruma eltérő mennyiségű H_2O_2 habosítószer esetén

XRD

A geopolimer habok ATR-FTIR vizsgálata mellett kiválasztott mintákon XRD méréseket is végeztünk, melyek eredményét a 14. táblázatban foglaltam össze. Az egyes minták esetén tapasztalt jelentősebb eltéréseket a táblázatban kiemelve tüntettem fel.

A táblázat alapján megállapítható, hogy mind az Al por, mind a H_2O_2 használata során új kristályos fázisok alakultak ki. Az Al por adagolásával gibbsit [γ - $Al(OH)_3$] keletkezett, ami arra enged következtetni, hogy az adagolt Al por egy része nem épült be a geopolimer gélszerkezetbe. A gibbsit mennyiségének növekedése arányos a felhasznált Al porral.

A H_2O_2 esetén 3%-os adagolásnál figyelhető meg új ásvány, a termonátrit, ami víztartalmú nátrium-karbonát ásvány ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$). Ez elsősorban a NaOH oldatból visszamaradt Na^+ légköri CO_2 -dal való reakciója során jöhetett létre. Képződése nagyobb hőmérsékleten, jellemzően 35 °C felett várható (Tóth és Szendrey 2006).

14. táblázat Barnaszén pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén

Fázis neve	BGP	BGPH 0,5 % Al	BGPH 1% Al	BGPH 1% H ₂ O ₂	BGPH 3% H ₂ O ₂
	m/m%				
Kvarc	2,0	2,6	2,3	2,5	1,9
Mullit 2:1	11,2	13,1	12,4	12,6	10,5
Cristobalit alacsony hőmérsékletű	1,0	1,0	1,0	1,1	0,5
Maghemit	0,5	0,7	0,5	0,6	0,4
Cristobalit magas hőmérsékletű	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Albit	<0,1	0,2	0,1	0,1	-
Gibbsit	-	1,4	2,7	-	-
Termonátrit	-	-	-	-	0,5
amorf	85,0	81,0	81,0	83,0	86,0
szum	100	100	100	100	100,0

6.3.2. Pernye őrlési finomság hatása

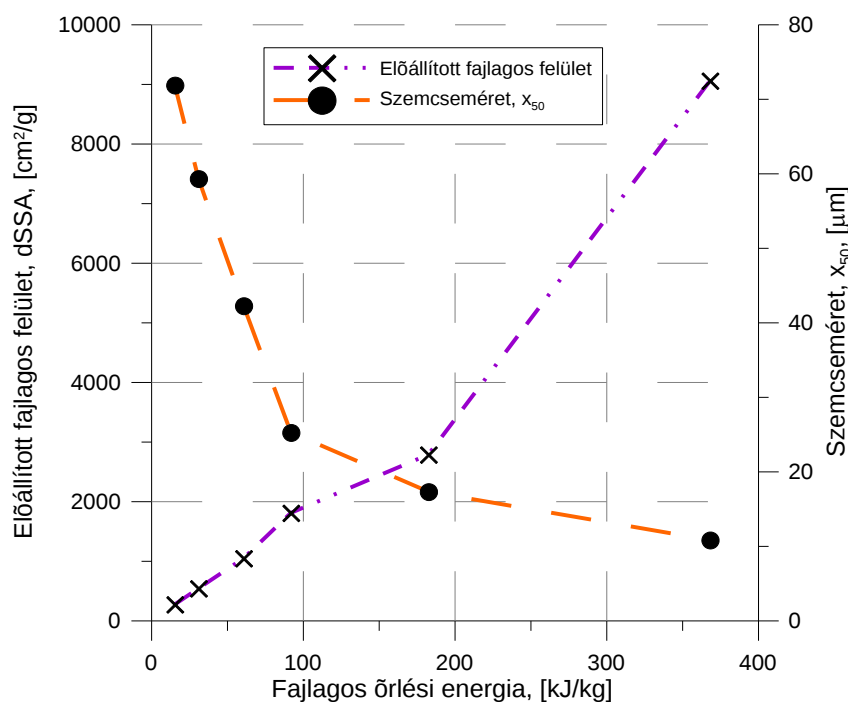
Barnaszén pernye őrlési kinetikája

Az 52. ábra jól mutatja, hogy a barnaszén pernye őrlése során az újonnan képződött fajlagos felület és fajlagos őrlési energia között (a lignit pernyéhez hasonlóan) közel lineáris kapcsolat áll fenn. A pernyeőrlemények szemcsemérete az őrlés kezdeti szakaszában (30 perces őrlésig) intenzíven csökkent (15. táblázat, 52. ábra), ezt követően a méretcsökkenéshez lényegesen nagyobb energia-bevitelre volt szükség. Ez azzal magyarázható, hogy a pernyeszemcsék méretének csökkenésével a szemcsékben lévő hibahelyek sűrűsége lecsökkent, ezáltal megnőtt a törési szilárdságuk.

15. táblázat A barnaszén pernye finomságának változása az őrlési idő függvényében

pernye őrlési idő [min]	0	5	10	20	30	60	120
x ₁₀ (μm)	22,2	15,9	13,1	10,1	7,7	5,5	2,5
x ₅₀ (μm)	78	71,8	59,3	42,2	25,2	17,3	10,8
x ₈₀ (μm)	145,7	131,2	112,4	87,6	68,3	49,4	23,3
fajlagos felület SSA (cm ² /g)	1231,7	1499,5	1768,7	2274,1	3034,9	4014,0	10284,3
előállított fajlagos felület, dSSA (cm ² /g)	0	268	537	1042	1803	2782	9053

A $10284 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű pernye előállításához 368 kJ/kg fajlagos őrlési energiára volt szükség, amelynek eredményeként $x_{50}=10,8 \text{ }\mu\text{m}$ szemcseméretű pernyeörlemény keletkezett. A lignit pernye esetén hasonló finomságú ($x_{50}=11,6 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{SSA}=9495 \text{ cm}^2/\text{g}$) őrlemény fajlagosan 209 kJ/kg őrlési energiát igényelt.



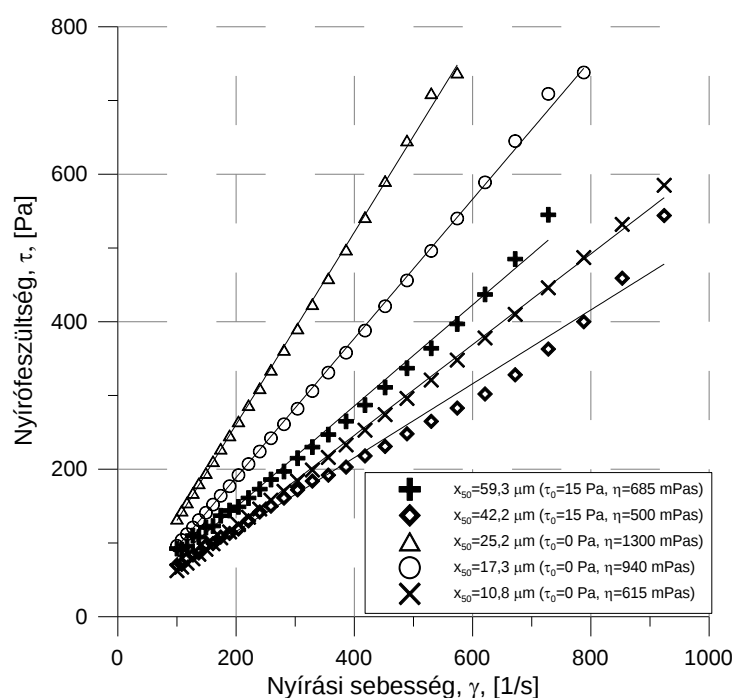
52. ábra Barnaszén pernye őrlési kinetikája

Geopolimer paszta folyási jellemzői

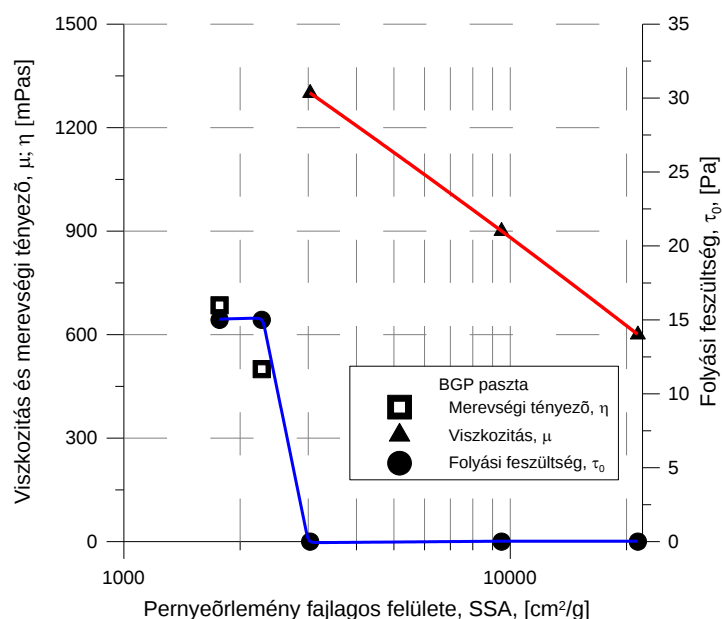
Annak érdekében, hogy a geopolimer paszta folyási viselkedését vizsgálni tudjam, az eredeti geopolimer receptúrához képest növelnem kellett a pasztában lévő aktiváló oldat mennyiségét. Ebben az esetben az L/S arány a lignit pernye alapú geopolimer pasztához hasonlóan 0,82 volt, ami lehetőséget adott a két különböző pernyetípusú paszta folyási viselkedésének összehasonlítására is. A reológiai vizsgálatokat a 10 perces és annál nagyobb őrlési idejű őrleményeknél ($x_{50} < 59 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{SSA} > 1769 \text{ cm}^2/\text{g}$) tudtam elvégezni, mivel ez alatt az őrlemények szemcsemérete túl nagy volt ahhoz, hogy a henger-henger vagy a lapkúp geometriát alkalmazni tudjam.

A különböző barnaszén pernyefinomságú geopolimer paszták hasonlóan a lignit pernye alapúakhoz eltérő reológiai viselkedést mutattak, nyírógörbéiket az 53. ábra tartalmazza. Az 54. ábra alapján elmondható, hogy amikor a pernye fajlagos felülete kisebb volt, mint $2274 \text{ cm}^2/\text{g}$, a geopolimer paszta Bingham-plasztikusan viselkedett $\tau_0=15 \text{ Pa}$ nyugalmi

határfeszítéssel. Amikor a pernye nagyobb finomsággal rendelkezett ($x_{50} < 25,2 \mu\text{m}$, $\text{SSA} > 3035 \text{ cm}^2/\text{g}$), a keverék reológiája megváltozott és Newtoni-folyadékként viselkedett, nyugalmi határfeszítés $\tau_0=0$. A lignit pernye alapú geopolimer paszta esetén a reológia változás hasonló pernyefinomságnál ($x_{50} < 19,5 \mu\text{m}$, $\text{SSA} > 3163 \text{ cm}^2/\text{g}$) következett be. A $3035 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű (30 percig őrölt) őrleményt tartalmazó paszta viszkozitása 1300 mPas volt, míg $10284 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felület értéknél (120 percig őrölt őrlemény) a keverék viszkozitása 615 mPas -ra csökkent. Ezek alapján elmondható, hogy a pernye fajlagos felületének növekedése csökkentette a geopolimer paszta viszkozitását.



53. ábra Különböző őrlési finomságú barnaszén pernyéből készült geopolimer paszták nyíró görbái

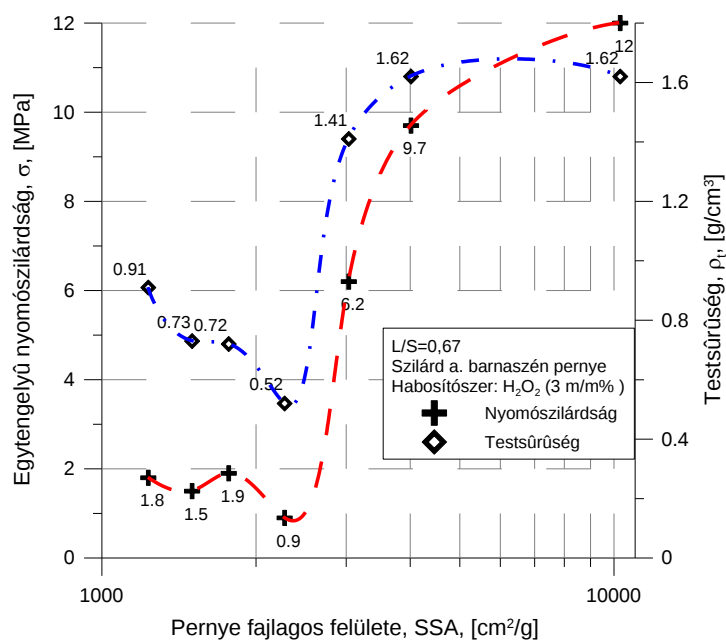


54. ábra Örlési finomság hatása a barnaszén pernye alapú geopolimer paszta folyási viselkedésére

Geopolimer hab fizikai jellemzői

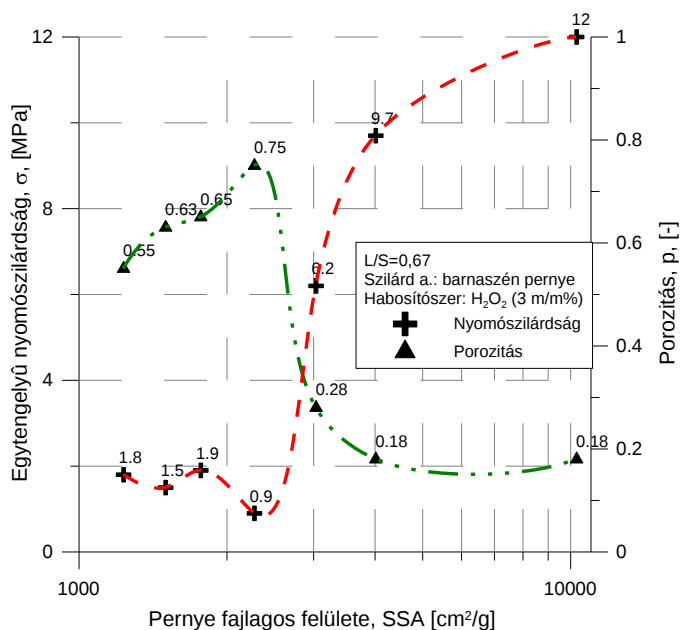
A geopolimer habok átlagos nyomószilárdság és testsűrűség értékeit az 55. ábra mutatja a pernye finomságának függvényében. Ebben az esetben nyers pernyéből is készítettem geopolimer habot. Az ábra jól szemlélteti a próbatestek nyomószilárdsága és testsűrűsége közötti kapcsolatot: alacsony testsűrűség alacsony nyomószilárdságot eredményezett. Az is megfigyelhető, hogy bizonyos pernyefinomság esetén (1232-2274 cm²/g fajlagos felület között) viszonylag kis testsűrűséggel (0,52-0,91 g/cm³) rendelkező próbatesteket állítottam elő, melyek szilárdsága - a testsűrűségtől függően - 0,9-1,9 MPa között változott. Ezzel szemben a pernye további finomodásával, már tömörebb (1,41-1,62 g/cm³ testsűrűségű) próbatesteket készítettem, melyek nyomószilárdsága is jelentős (6,2-12 MPa). A legkisebb testsűrűségű (0,52 g/cm³) és legkisebb nyomószilárdságú (0,9 MPa) próbatestet 2274 cm²/g fajlagos felületű pernye használatával állítottam elő. Ha a 60 percig őrölt (~4014 cm²/g fajlagos felületű) és a 120 percig őrölt (~10284 cm²/g fajlagos felületű) pernyeörleményekből készült geopolimer habok testsűrűségét összehasonlítjuk a nyomószilárdságukkal, megfigyelhető, hogy azonos testsűrűség érték (1,62 g/cm³) mellett a nagyobb fajlagos felületű pernyéből készült geopolimer hab nyomószilárdsága nagyobb. Ez azzal magyarázható, hogy a lúgos aktiváló szer (NaOH oldat) a nagyobb fajlagos felülettel rendelkező pernye amorf részéből nagyobb mennyiségben képes SiO₂ és Al₂O₃-t kioldani, amely több geopolimer gél képződéséhez vezet, ezáltal magasabb fokú geopolimerizációt eredményez (Kumar és Kumar 2011, Mucsi et al. 2015).

A geopolimer habok nyomószilárdságát és testsűrűségét összehasonlítva a geopolimer paszta reológiai eredményeivel, arra a következtetésre jutunk, hogy a geopolimer hab termék mechanikai tulajdonságait jelentősen befolyásolták a kiindulási keverék folyási tulajdonságai. Ha a geopolimer paszta viszkozitása túl nagy, a hidrogén-peroxid bomlásából származó oxigén gáz csak kis mértékben képes habosítani a geopolimer pasztát, míg túl alacsony viszkozitás érték esetén a gáz könnyen eltávozik belőle, melynek következményeként meglehetősen tömör szerkezetű az előállított geopolimer hab.



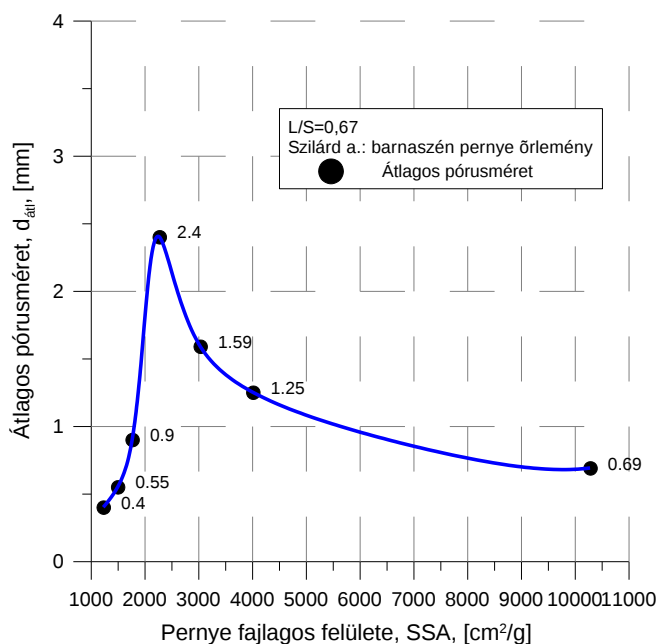
55. ábra Geopolimer hab nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a pernye fajlagos felületének függvényében

A geopolimer hab porozitása és nyomószilárdsága közötti kapcsolatot az 56. ábra szemlélteti. Az ábra alapján megállapítható, hogy a szilárdsági értékek változása jól követi a geopolimer hab porozitás változását. Legkisebb nyomószilárdság (0,9 MPa) a legnagyobb porozitás érték (75 V/V%) mellett adódott, míg a legnagyobb szilárdsága (12 MPa) a legkisebb porozitású (18 V/V%) geopolimer habnak volt. Hasonlóan az őrlött lignit pernye alapú geopolimer habokhoz, egy adott érték után a testsűrűségük (és porozitásuk) nem változott, viszont a nyomószilárdságuk tovább növekedett. Ez is alátámasztja azt a korábbi megállapítást, miszerint a pernye mechanikai aktiválásával növelhető a geopolimerek szilárdsága.



56. ábra Geopolimer hab nyomószilárdságának és porozitásának változása a pernye fajlagos felületének függvényében

Az 57. ábra a geopolimer habok átlagos pórusméretét mutatja. A legnagyobb átlagos pórusmérettel (2,4 mm) a 2274 cm²/g fajlagos felületű (20 percig őrölt) pernyéből készült geopolimer hab rendelkezett, míg a legkisebb átlagos pórusmérete (0,4 mm) a nyers pernyéből készült geopolimer hab terméknek volt. Megállapítható az is, hogy egy adott pernyefinomság tartományban (SSA_{pernye} = ~2000-4000 cm²/g) az átlagos pórusméret 1 mm fölötti, míg e tartomány alatt és fölött a pórusok átlagos mérete nem érte el az 1 mm-t.



57. ábra Geopolimer hab átlagos pórusmérete a pernyefinomság függvényében

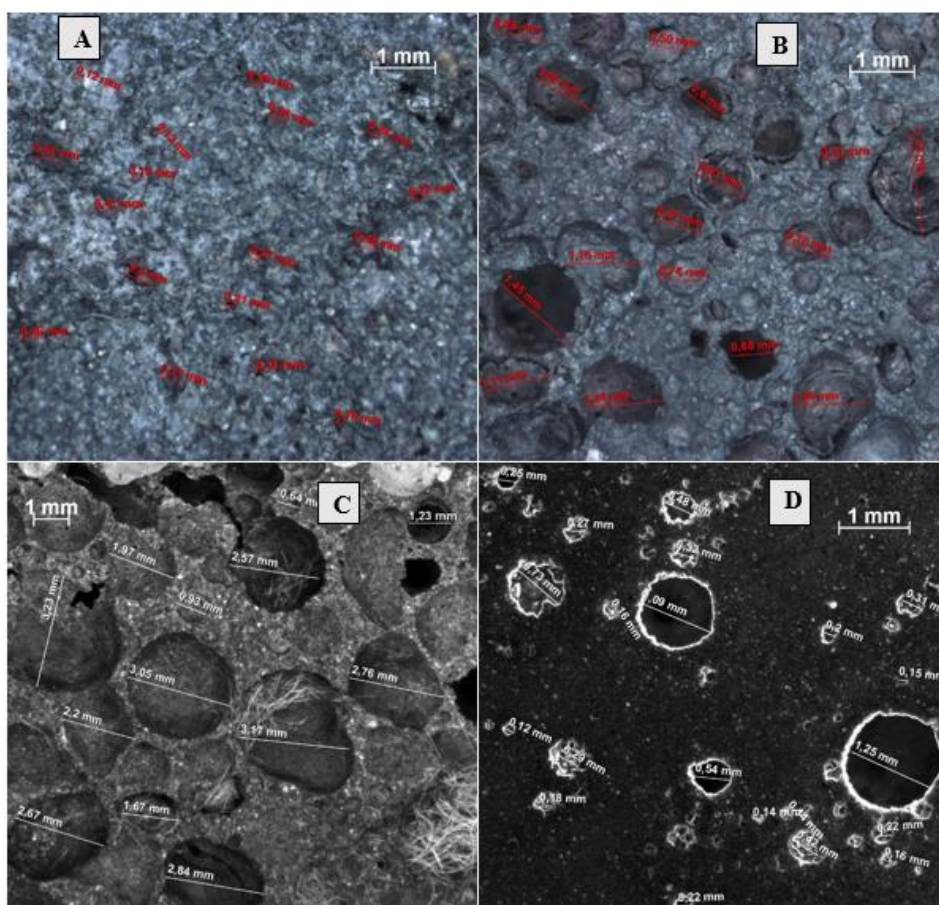
A 16. táblázat a különböző pernyeörleményekből készült geopolimer habok főbb pórusméretét mutatja. A táblázat eredményeit, illetve a pernye őrlési finomság változtatásával a geopolimer paszta reológiai viselkedésében bekövetkező változásokat (54. ábra) figyelembe véve arra lehet következtetni, hogy a geopolimer paszta viszkozitása nem csak a habosodás mértékét, de a geopolimer hab pórusméretét is erősen befolyásolja. Túl nagy paszta viszkozitás esetén a geopolimer hab pórusainak mérete meglehetősen kicsi (többnyire 100-500 μm), míg alacsony viszkozitás esetén a gázbuborékok megnövekvő mozgékonyságának következtében koaleszkálnak, így a geopolimer hab nagyobb méretű (1 mm-nél nagyobb) makropórusokat tartalmaz.

16. táblázat Az őrlött barnaszén pernye alapú geopolimer habok jellemző pórusméretei

Pernye fajlagos felülete [cm^2/g]	1232	1500	1769	2274	3035	4014	10284
D _{átlag} (mm)	0,40	0,55	0,90	2,40	1,59	1,25	0,69
D _{min} (mm)	0,12	0,18	0,32	0,64	0,36	0,19	0,15
D _{max} (mm)	0,99	3,01	2,52	5,33	3,35	2,96	1,49

Ezt a megállapítást támasztják alá a geopolimer habok optikai mikroszkópos felvételei (58. ábra), illetve digitális fényképezőgéppel készült makrofotók is (59. ábra). Az optikai mikroszkópos felvételeken jól látszik, hogy a nyers pernye alapú geopolimer hab (58/A. ábra) meglehetősen tömör szerkezettel rendelkezett, melyben kisméretű (100-200 μm) pórusok találhatók. A pórusok szabálytalan alakúak. Ez azzal magyarázható, hogy ebben az esetben a geopolimer pasztának túl nagy volt a viszkozitása, amely gátolta a pórusok méretének változását. Az 58/B. ábrán látható, hogy $\sim 1770 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű (10 perces őrlési idejű) pernyéből készült geopolimer hab számos, szabályos, gömb alakú zárt pórust tartalmazott. A pórusok mérete a 16. táblázat alapján 0,32-2,52 mm között változott, átlagos méretük 0,9 mm volt. Ezzel szemben a $2274 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű (20 perces őrlési idejű) pernyéből előállított geopolimer hab (58/C. ábra és 59/C. ábra) jelentős részét már 1 mm-nél nagyobb pórusok alkották. A kialakult pórusok gömb alakúak, többnyire zártak, ugyanakkor megfigyelhető egyes pórusok egyesülése is, ezáltal 2-3 mm-nél nagyobb pórusokat eredményezve. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy a pernyefinomodás hatására csökkent a geopolimer paszta viszkozitása, ezáltal a habosításért

felelős oxigén gázbuborék mozgékonyasága a geopolimer pasztában megnőtt, így további buborékokkal egyesülve nagyobb méretű pórusok kialakulását eredményezte. A $10284 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű pernyeörleményből készült geopolimer habokban (58/D. ábra és 59/D. ábra) csak kevés, főként 1 mm-nél nagyobb méretű pórusok találhatók. Ez azzal magyarázható, hogy a geopolimer paszta - kezdeti habosodása után - túl alacsony viszkozitása miatt a gázbuborékokat nem volt képes a rendszerben tartani, így az O_2 gáz könnyen eltávozott a pasztából. Ennek eredményeként a friss geopolimer hab szerkezete „összeomlott”, tömörre vált és csak néhány gázbuborékot volt képes a pasztába zárni. Ezeket a megállapításokat támasztják alá a geopolimer habok testsűrűség (55. ábra) és a porozitás értékei (56. ábra) is.

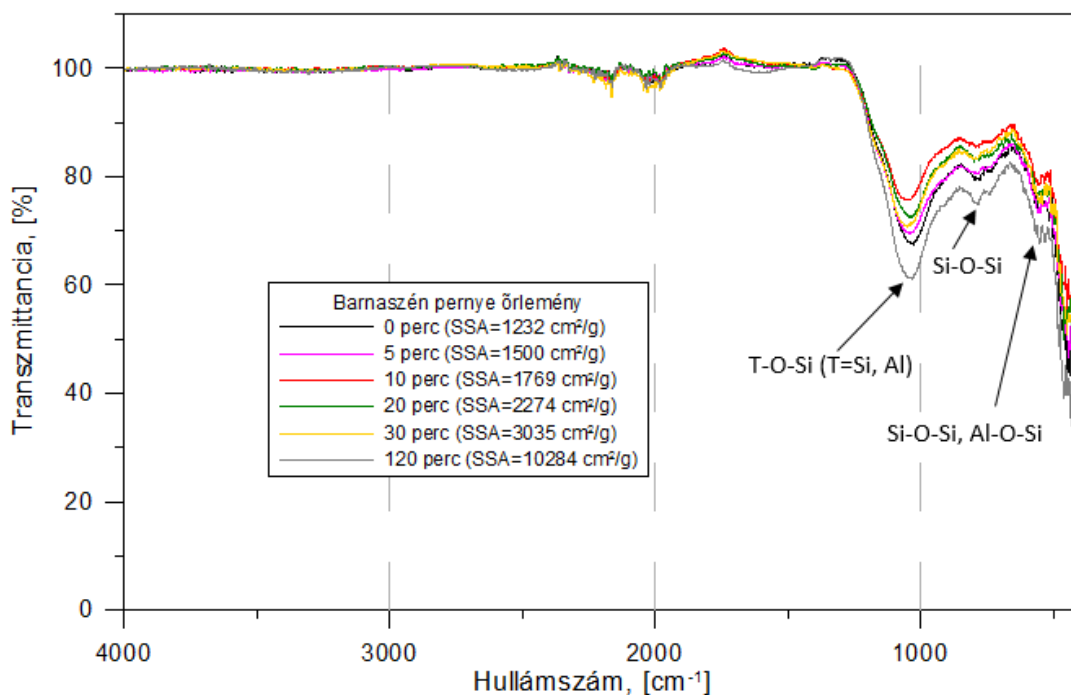




59. ábra Geopolimer habmintákról készült képek (SSA_{pernye} : A. $1232 \text{ cm}^2/\text{g}$, B. $1769 \text{ cm}^2/\text{g}$, C. $2274 \text{ cm}^2/\text{g}$, D. $10284 \text{ cm}^2/\text{g}$)

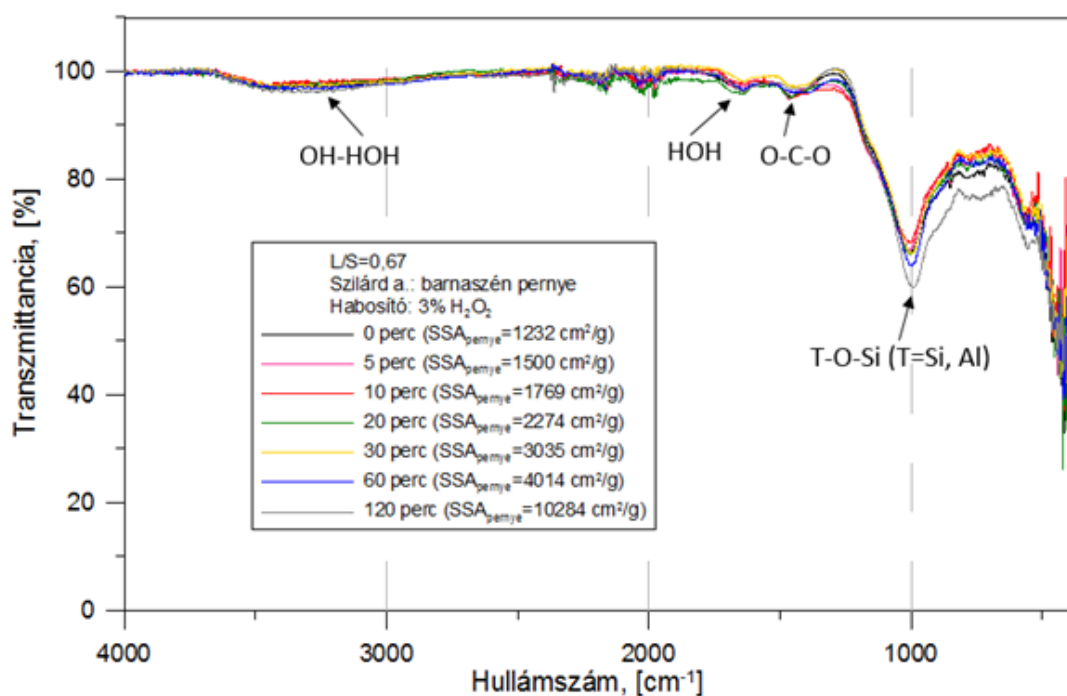
FT-IR eredmények

A nyers és a mechanikailag aktivált pernyék FT-IR spektrumai alapján (60. ábra) jelentős abszorbanca figyelhető meg 1050 cm^{-1} -nél, amely T–O–Si (T= Si vagy Al) kötések aszimmetrikus nyújtó rezgéseire utal, míg 551 cm^{-1} -nél lévő sávhoz Si–O–Si és Al–O–Si kötések szimmetrikus nyújtó rezgései rendelhetők. A 781 cm^{-1} -hez tartozó sáv Si–O–Si kötések szimmetrikus hajlító rezgéseire utal (Panias et al. 2007, Lee & van Deventer 2002b).



60. ábra Nyers és őrölt barnaszén pernyék FT-IR spektrumai

A barnaszén pernye őrleményekből készült geopolimer habok FT-IR spektrumait a 61. ábra mutatja. Az ábra alapján megfigyelhető, hogy a pernye őrlése a geopolimer hab szerkezetében változást eredményezett. Panias és mtsai (2007) szerint a $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ közötti abszorpciós sáv --OH , HOH kötések nyújtórezgéseire, míg az 1640 cm^{-1} -nél jelentkezőek HOH kötések hajlító rezgéseire utalnak. Az 1430 cm^{-1} -nél lévő sávhoz O--C--O kötések nyújtó rezgési rendelhetők. A pernye esetén 1054 cm^{-1} -nél megfigyelt sáv geopolimerizáció után alacsonyabb hullámszám felé (1001 cm^{-1}) tolódott, ami szerkezeti átrendeződést jelez. Panias és mtsai (2007) szerint ez a pernye amorf fázisának az erősen lúgos közegben való feloldását jelenti. A geopolimer habok spektrumainál is megfigyelhető, hogy az őrlési idő növekedésével a sávok alacsonyabb hullámszám felé tolódtak, intenzitásuk növekedett. Ez a sávintenzitás változás Kumar és Kumar szerint (2011) magasabb fokú geopolimerizációra utal.



61. ábra Őrölt barnaszén pernye alapú geopolimer habok FT-IR spektrumai

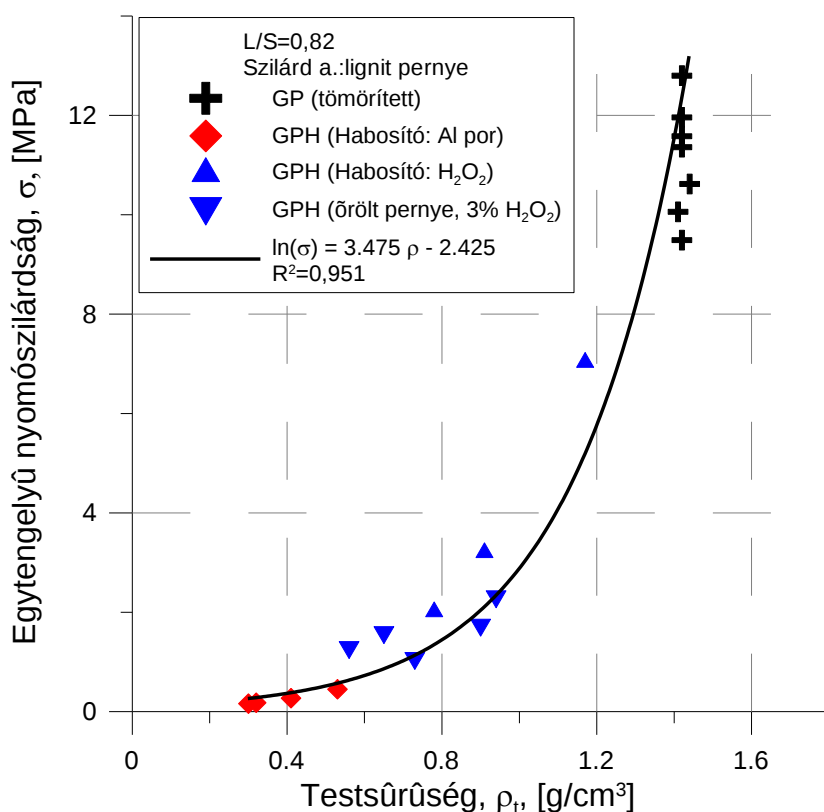
6.4. Nyomószilárdság-testsűrűség közötti kapcsolat

A 62. ábra a lignit pernye alapú tömörített geopolimerek és porózus geopolimer habok nyomószilárdságának változását mutatja a testsűrűségük függvényében. Az ábra alapján megállapítható, hogy a próbatestek nyomószilárdságbeli eltérése jól követi azok testsűrűségében bekövetkező változásokat. Ez az összefüggés az:

$$\ln(\sigma) = 3,475 \rho - 2,425 \quad (28)$$

exponenciális függvénnyel, magas korrelációs együtthatóval ($R^2 = 0,951$) leírható.

Az alacsonyabb testsűrűségű próbatestek (geopolimer habok) kisebb nyomószilárdsággal rendelkeztek, mint a nagyobb testsűrűségűek (tömörítettek). Továbbá az is látható, hogy különböző habosítók (Al por, H_2O_2) hogyan befolyásolták a geopolimerek nyomószilárdságát és testsűrűségét. Az alumínium por adagolás igen alacsony testsűrűségű ($0,3-0,53 \text{ g/cm}^3$) és nyomószilárdságú ($0,16-0,45 \text{ MPa}$) habokat eredményezett. Ezzel szemben a H_2O_2 oldat alkalmazásával előállított geopolimer habok szilárdságában és testsűrűségében kisebb mértékű változás következett be.

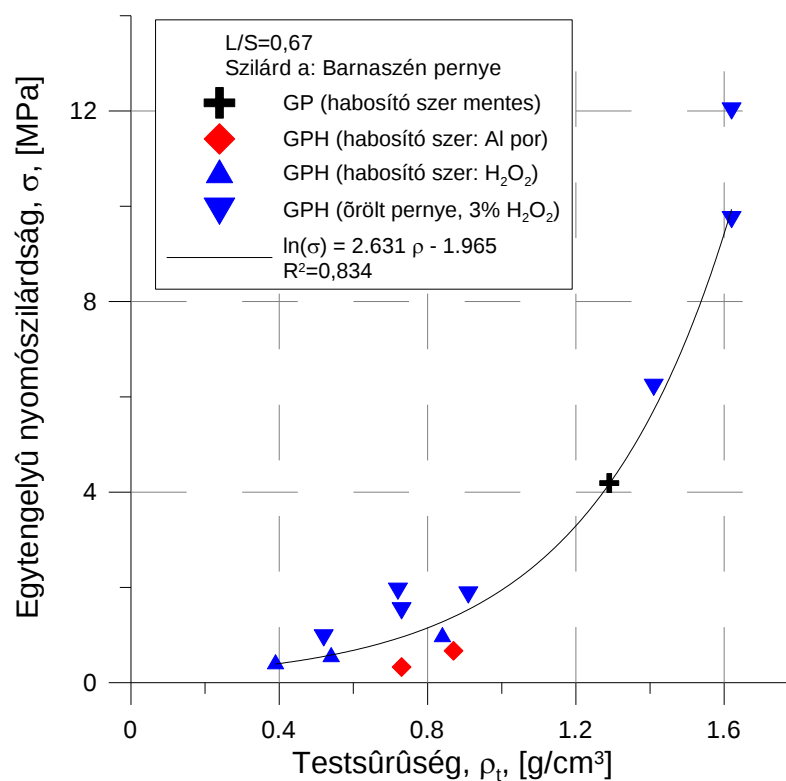


62. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit pernye alapú geopolimereknél és haboknál

Hasonló megállapítás tehető, ha barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdság és testsűrűség változását vetjük össze (63. ábra). A pontok ebben az esetben is egy exponenciális függvényre illeszkednek, bár kisebb korrelációs tényezővel ($R^2=0,84$). A nyomószilárdság és testsűrűség kapcsolata az:

$$\ln(\sigma) = 2,631 \rho - 1,965 \quad (29)$$

függvénnyel jellemezhető.



63. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál

Összességében tehát elmondható, hogy adott szilárdanyag tartalmú pasztából készült geopolimer, illetve geopolimer hab jellemzői becsülhetők, és megfelelő eljárástechnikai műveletekkel (pl. alapanyag őrlés, tömörítés) tudatosan változtathatók.

7. Összefoglalás

Értekezésem első része a szakirodalomkutatás eredményeit foglalja össze a geopolimerek szerkezetére, alkalmazására, illetve a geopolimer habok előállítására, tulajdonságaira és felhasználási területeire vonatkozóan. Emellett betekintést nyújt a geopolimereknél alkalmazott tömörítési módszerek (elsősorban a vibrációs tömörítés), valamint a nagy szilárdanyag tartalmú keverékek (paszták) reológiai viselkedésének megismerésébe. Továbbá bemutatásra kerül, hogy hogyan módosítható a nyersanyagok reakcióképessége mechanikai aktiválással.

A szakirodalomkutatás alapján megállapítottam, hogy a fellelhető tanulmányok, szakcikkek nem foglalkoznak kellő mélységgel az alkalmazott tömörítési módszernek a geopolimer tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálatával, továbbá nem tesznek említést vibrációs tömörítési paraméterek változtatásával a geopolimerek mechanikai tulajdonságaiban és anyagszerkezetében bekövetkező változások nyomon követéséről sem. Ugyanakkor, akár csak a cementalapú kötőanyagoknál és betonoknál, a geopolimer kötőanyagok és betonok esetén is fontos a jól megválasztott tömörítési módszer és a megfelelő tömörítési paraméter beállítás, mivel így a termék minőségének szabályozása mellett annak minőségbeli állandósága is biztosítható. Ennek bizonyítása érdekében tömörítési vizsgálatokat végeztem vibrációs asztalon, amelynek eredményei alapján megállapítottam, hogy a vibrációs asztal üzemi paraméterváltoztatása (rezgéskitérés, frekvencia) mellett a tömörítési idő is nagy hatással van a geopolimerek tulajdonságaira és anyagszerkezetére, így jól megválasztott tömörítési paraméterekkel a geopolimerek tulajdonságai tudatosan szabályozhatók.

A kísérleteim második részében barnaszén és lignit pernye alapú geopolimer habokat állítottam elő kémiai habosítószerrel (alumínium por, hidrogén-peroxid) alkalmazásával és a kapott termékek tulajdonságait (egyengelyű nyomószilárdság, testsűrűség, porozitás, pórusszerkezet) hasonlítottam össze. Az eredmények alapján arra a megállapításra jutottam, hogy a habosítószer fajtája és mennyisége a geopolimer hab mechanikai tulajdonságain túl, annak anyagszerkezetét is jelentősen befolyásolja.

Emellett vizsgáltam az alapanyagok őrlési finomságának a geopolimer paszta folyási viselkedésére és a kész termékek jellemzőire gyakorolt hatását is, mivel a vonatkozó szakirodalom nem tesz említést az alapanyag őrlésének hatására a geopolimer paszta reológiai viselkedésének megváltozásáról, továbbá az alapanyagok mechanikai aktiválásának a geopolimer hab mikroszerkezetére, mechanikai tulajdonságaira

(nyomószilárdság, testsűrűség, porozitás) gyakorolt hatásáról sem. A paszta reológiaváltozását a folyadék/szilárd anyag arány módosításával érték el. Továbbá az előállított geopolimer haboknak elsősorban a fizikai jellemzőit (főként a pórusszerkezetét és nyomószilárdságát) vizsgálják, míg a habosítószerkeknek a termék anyagszerkezetére gyakorolt hatását nem. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy adott pernyekoncentrációjú (55 m/m%), eredetileg nem-newtoni (Bingham-plasztikus) viselkedésű geopolimer paszta a pernyefinomság növelésének hatására - a pernye összetételétől függetlenül - newtoni reológiai viselkedésűvé válik a pernye adott fajlagos felület értéke (kb. 3000 cm²/g) fölött. Továbbá megállapítottam, hogy a geopolimer paszta folyási viselkedése jelentősen befolyásolta a habosodás után kapott geopolimer habok pórusszerkezetét (porozitását, a pórusok méretét és mennyiségét), ezáltal a nyomószilárdságukat is.

Vizsgáltam továbbá a geopolimer kötőanyagok és geopolimer habok nyomószilárdsága és testsűrűsége közötti kapcsolatot is, és arra a megállapításra jutottam, hogy ez a kapcsolat exponenciális függvénnel (magas korreláció mellett) írható le a vizsgált mérési tartományban.

Kísérleteim során tehát bebizonyítottam, hogy geopolimer kötőanyag vibrációs tömörítése során a tömörítési paraméterek helyes megválasztásával a termék jellemzői tudatosan szabályozhatók. Továbbá az a felvetés is bizonyítást nyert, miszerint az alapanyag őrlésével a geopolimer paszta reológiája megváltoztatható, ezáltal a geopolimer hab pórusszerkezete (pórusok mérete, mennyisége) testsűrűsége és nyomószilárdsága is szabályozhatóvá válik.

Summary

In the first part of my dissertation the results of the literature research are summarized on the geopolymer structure, application and geopolymer foam production, properties and its applications. It also provides insight into the compaction methods used for geopolymer production (primarily vibrating compression) and the rheological behavior of high solids mixtures (pastes). It also describes how the reactivity of the raw materials can be modified by mechanical activation.

Based on the literature research, I have found that the available studies do not deal sufficiently with the effect of the applied compaction method on the properties of the geopolymer. Furthermore, there is no mention of changes in the mechanical properties and structure of geopolymers by changing of vibrating compression parameters. However, as in case of the cement-based binders and concretes, so the well-chosen compaction method and the setting of the appropriate compaction parameter can be important for the geopolymer binders and concretes production, because besides controlling of the quality of the product, it can also ensure its constant quality. In order to prove this, compression tests were carried out on a vibration table. Based on the results I found that besides changing of the operating parameters of the vibrating table (vibration deflection, frequency), the compression time also has a great effect on the properties and material structure of the geopolymers. Thus, with well-chosen compression parameters, the properties of geopolymers can be consciously controlled.

In the second part of my experiments I prepared brown coal and lignite fly ash based geopolymer foams using chemical foaming agents (such as aluminum powder, hydrogen peroxide) and compared the properties (such as uniaxial compressive strength, specimen density, porosity, pore structure) of the obtained geopolymer products. Based on the results it was concluded that the type and amount of foaming agent significantly influenced the mechanical properties of the geopolymer foam and its material structure.

In addition, I investigated the effect of the grinding fineness of the raw materials on the flow behavior of the geopolymer paste and the properties of the finished products. Namely, the relevant literature does not mention the effect of raw material grinding on the rheological behavior of the geopolymer paste, nor the effect of the mechanical activation of the fly ash on the geopolymer foam microstructure, mechanical properties (compressive strength, specimen density and porosity). The change in paste rheology was achieved by modifying the liquid to solid ratio. Furthermore, the geopolymer foams are primarily investigated for

their physical properties (mainly pore structure and compressive strength), but the effect of foaming agents on the material structure of the product is not investigated. By experiments I have proved that the geopolymer paste with a given fly ash content (55 w/w%) and originally with a non-Newtonian (Bingham-plastic) behavior, as a result of increasing of fly ash fineness became Newtonian rheological behavior above a given specific surface area of fly ash (about 3000 cm²/g). Furthermore, it was found that the flow behavior of the geopolymer paste significantly influenced the pore structure (porosity, pore size and volume) of the geopolymer foams, thereby also their compressive strength.

I also investigated the relationship between compressive strength and specimen density of geopolymer binders and foams and concluded that this relationship can be described by an exponential function (with high correlation coefficient).

Based on experimental investigation, I have proved that the vibrating compression can be used to consciously control the characteristics of the geopolymer product by appropriately selecting compression parameters. In addition, it has been proven that the rheology of the geopolymer paste can be altered by grinding the raw material, thereby controlling the pore structure (pore size, volume), density and compressive strength of the geopolymer foam.

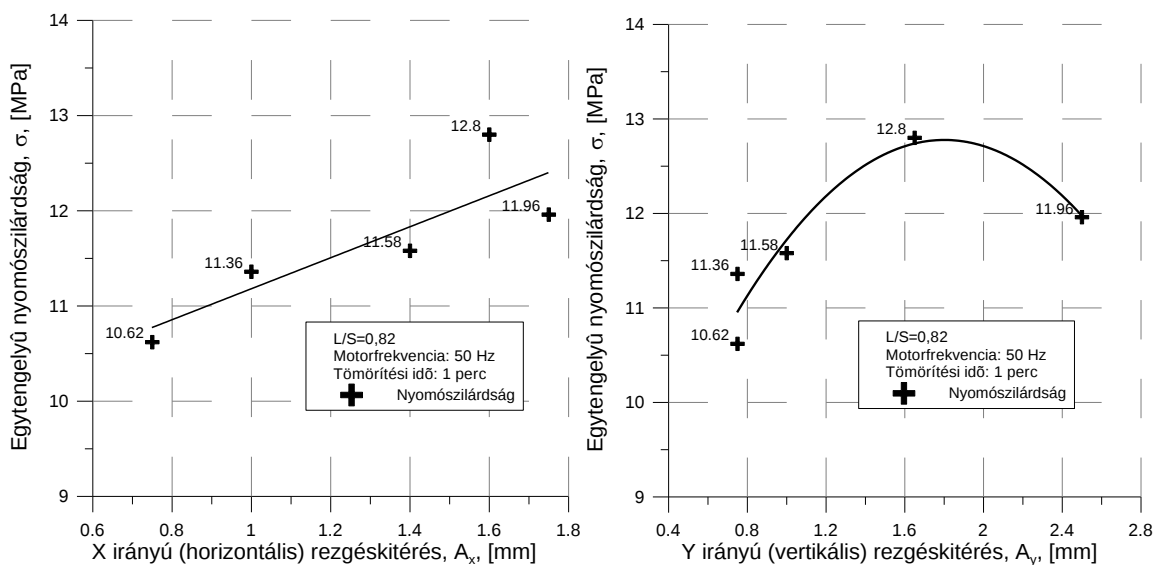
8. Tézisek

1. tézis

Vizsgálatokkal kimutattam, hogy a lignit pernye alapú geopolimerek nyomószilárdságát és testsűrűségét a vibrációs tömörítési paraméterek (rezgéskitérés, frekvencia, tömörítési idő) közül elsősorban a rezgéskitérés-amplitúdó és a tömörítési idő befolyásolták a vizsgált tartományban. Jól megválasztott tömörítési paraméterekkel a geopolimerek szilárdsága optimalizálható.

1/a.

Vizsgálatok során megállapítottam, hogy a geopolimerek nyomószilárdsága mind az x (horizontális) mind az y irányú (vertikális) rezgéskitérés növelésével változott. Továbbá nagyobb y irányú kitérés kedvezett a nagyobb szilárdságú geopolimer kialakulásához.



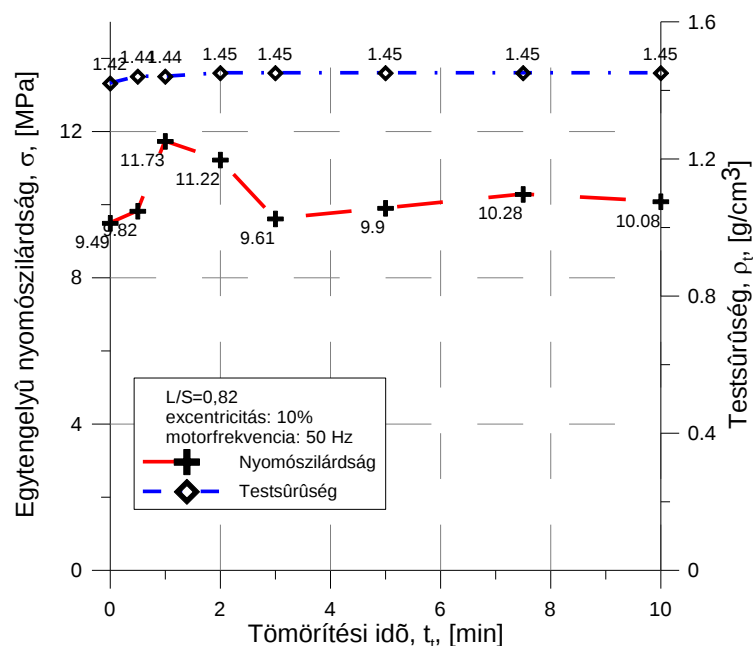
a.

b.

64. ábra Rezgéskitérés hatása a geopolimerek egytengelyű nyomószilárdságára. a - Horizontális (x irányú), b - vertikális (y irányú) rezgéskitérés hatása

1/b.

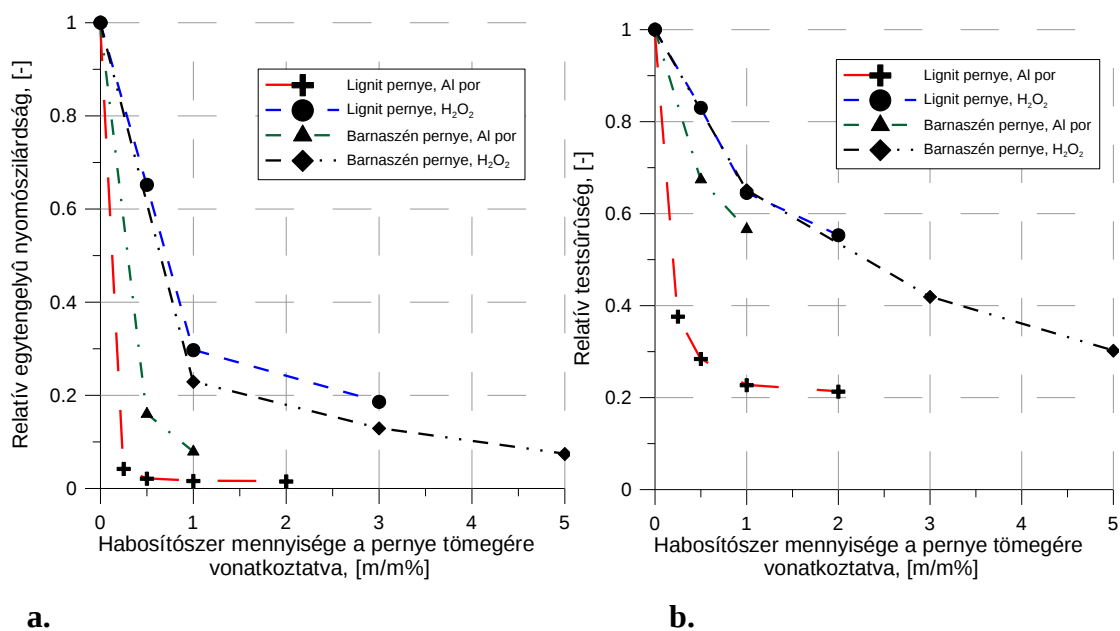
A kísérleti eredmények alapján megadható egy optimális tömörítési idő, ahol a geopolimerek szilárdsága maximális értéket vesz fel.



65. ábra Tömörítési idő hatása a geopolimer nyomószilárdságára és testsűrűségére

2. tézis

Kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a lignit és barnaszén pernye alapú geopolimer habok nyomószilárdság és testsűrűség változása a habosítószer adagolás során jellemzően hasonló trendet követ, azonban pernyetípustól és őrlési finomságtól függően eltérő bedolgozhatóságot mutattak.



66. ábra Alkalmazott habosítószer hatása a geopolimer habok egytengelyű nyomószilárdságára (a) és testsűrűségére (b)

3. tézis

Röntgendiffrakciós mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy az alkalmazott habosítók (Al por, H_2O_2) mind a lignit pernye, mind a barnaszén pernye alapú geopolimer habokban fázisváltozásokat idéztek elő. Lignit pernye alapú geopolimer habok (LGPH) esetén mindkét habosítószer adagolás hatására thénardit (Na_2SO_4), míg barnaszén pernye alapú geopolimer haboknál (BGPH) Al por adagolás hatására gibbsit [$\gamma-Al(OH)_3$] képződött.

17. táblázat Lignit pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén

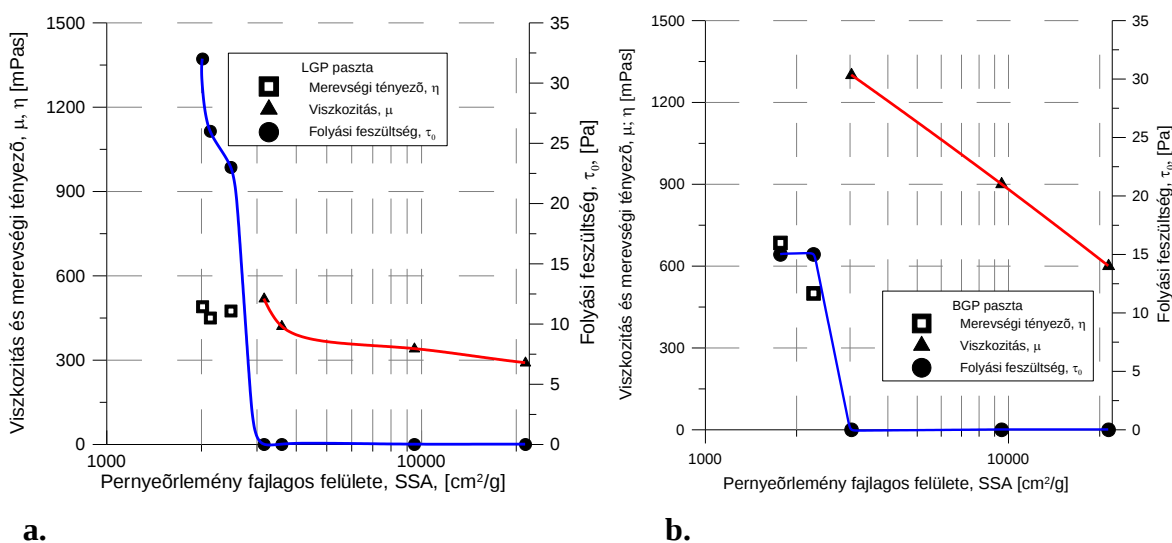
Fázis neve	LGP	LGPH 0,25% Al	LGPH 2% Al	LGPH 0,5% H_2O_2	LGPH 3% H_2O_2
	m/m%				
Kvarc	15,1	12,8	13,5	14,5	11,3
Mullit 2:1	1,1	0,3	0,2	0,9	0,8
Maghemit	4,9	4,3	3,9	5,3	3,7
Albit	1,7	2,2	2,4	0,0	1,5
Kalcit	4,0	7,5	5,3	4,1	7,5
Akermanit	3,9	4,0	3,6	4,5	3,3
Hematit	3,7	3,7	2,8	3,4	2,8
Oligoklász An16	7,6	8,3	6,1	11,7	5,4
Thénardit	-	-	3,3	0,6	1,8
Anhidrit	-	-	0,2	-	-
Rutil	-	-	0,8	-	-
Amorf	58,0	57,0	58,0	55,0	62,0
szum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

18. táblázat Barnaszén pernye alapú geopolimer habok ásványi fázisai különböző habosítószer esetén

Fázis neve	BGP	BGPH 0,5 % Al	BGPH 1% Al	BGPH 1% H_2O_2	BGPH 3% H_2O_2
	m/m%				
Kvarc	2,0	2,6	2,3	2,5	1,9
Mullit 2:1	11,2	13,1	12,4	12,6	10,5
Cristobalit alacsony hőm.	1,0	1,0	1,0	1,1	0,5
Maghemit	0,5	0,7	0,5	0,6	0,4
Cristobalit magas hőm.	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Gibbsit	-	1,4	2,7	-	-
Termonátrit	-	-	-	-	0,5
amorf	85,0	81,0	81,0	83,0	86,0
szum	100	100	100	100	100,0

4. tézis

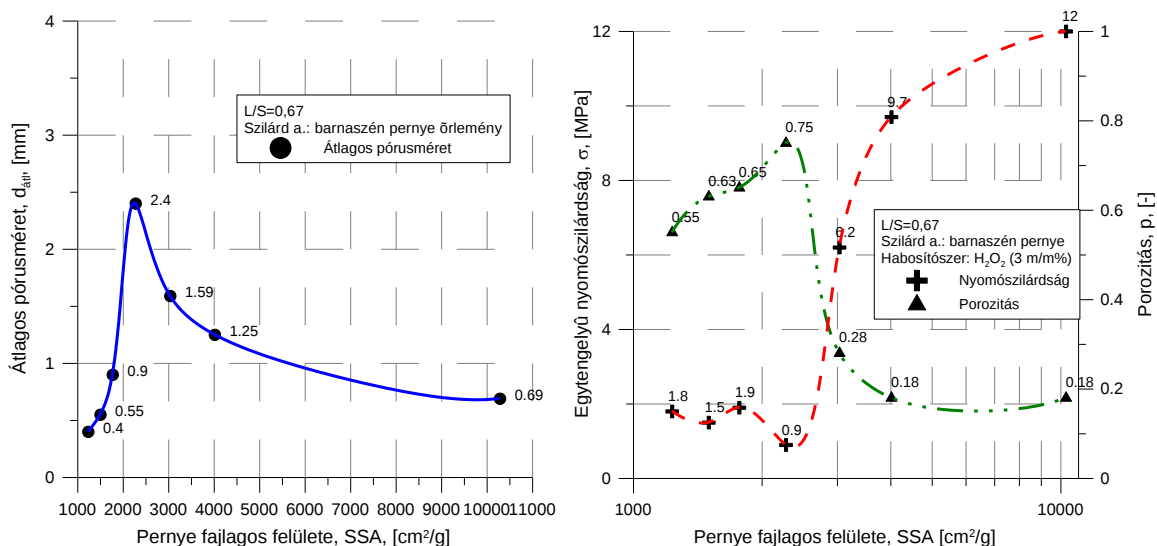
Megállapítottam, hogy adott pernyekoncentrációjú (55 m/m%), eredetileg nem-newtoni (Bingham-plasztikus) viselkedésű geopolimer paszta a pernyefinomság növelésének hatására - a pernye típusától (barnaszén vagy lignit alapú) függetlenül - newtoni reológiai viselkedésűvé válik egy adott pernye fajlagos felület (kb. 3000 cm²/g) elérése után. Ily módon a paszta reológiájából becsülhetők a geopolimer hab jellemzői, úgymint testsűrűség, porozitás.



67. ábra Órlési finomság hatása a lignit (a) és a barnaszén pernye (b) alapú geopolimer paszta folyási viselkedésére

5. tézis

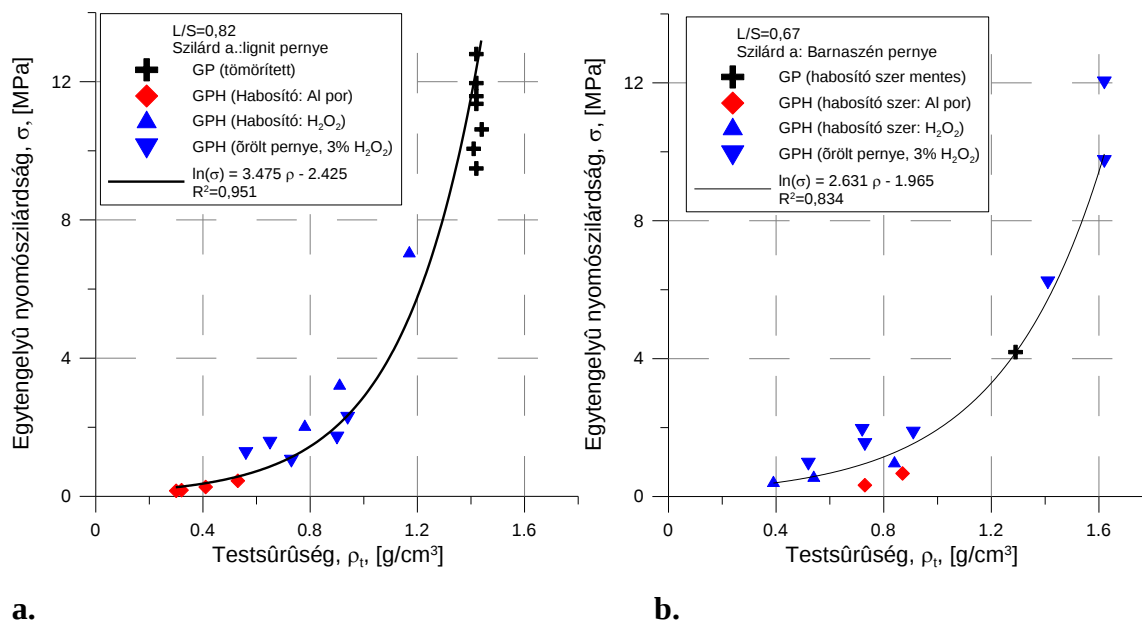
Kísérletek során megállapítottam, hogy a geopolimer paszta folyási viselkedése jelentősen befolyásolja a hidrogén-peroxid habosítószerrel előállított barnaszén pernye alapú geopolimer habok porozitását, a pórusok méretét és gyakoriságát, ezáltal a nyomószilárdságát is.



a. **b.**
68. ábra Barnaszén pernye szemcsefinomságának hatása a geopolimer hab pórusméretére (a), illetve nyomószilárdságára és porozitására (b)

6. tézis

Megállapítottam, hogy azonos összetételű, de eltérő pernyefinomságú geopolimer pasztából készült geopolimer habok és geopolimerek egytengelyű nyomószilárdság és testsűrűség értékei közötti kapcsolat exponenciális függvénnyel jellemezhető.



a. **b.**
69. ábra Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit pernye (a) és barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál (b)

19. táblázat Nyomószilárdság és testsűrűség közötti kapcsolat lignit és barnaszén pernye alapú geopolimereknél és haboknál

Pernyetípus	Egyenlet	R ²
lignit	$\ln(\sigma) = 3,475 \rho - 2,425$	0,951
barnaszén	$\ln(\sigma) = 2,631 \rho - 1,965$	0,834

A kutatási eredmények gyakorlati hasznosítása, a kutatómunka folytatása

A disszertációmban bemutatott kutatómunka fő célja olyan speciális tulajdonságú pernyealapú geopolimerek (nagy tömörségű, illetve habszerkezetű termékek) fejlesztése volt, amelyek tulajdonságai (mint pl. tömörsége, szilárdsága, porozitása, testsűrűsége) különböző eljárásokkal (pl. alapanyag őrlésével, tömörítési paraméterek változtatásával) tudatosan szabályozható. Ismert, hogy a geopolimerek szilárdságát nagymértékben befolyásolja a felhasznált alapanyag és az aktiválószer összetétele, és az alkalmazott tömörítési módszer, mely utóbbit leginkább a geopolimer paszta szilárdanyagtartalma határozza meg. Geopolimerek tömörítésére irányuló kutatási eredményeimet felhasználva a későbbiekben célok különböző szilárdanyagtartalmú geopolimerek tömörítési vizsgálatainak elvégzése a vibrációs tömörítés mellett egyéb tömörítési módszer (pl. kompaktálás) alkalmazásával.

Szakirodalomból ismert, hogy a geopolimer paszta habosodásának mértékét (ezáltal testsűrűségét és pórusszerkezetét) jelentősen befolyásolja annak reológiája, mely elsősorban a pasztában lévő aktiválószer mennyiségének változtatásával módosítható. Ugyanakkor az aktiválószer mennyiségének növelése a késztermék szilárdságát is befolyásolja, mivel az adagolt extra víz vagy lúgos aktiválószer csökkentheti a geopolimer hab szilárdságát. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy a geopolimer paszta aktiváló oldat tartalmának növelése nélkül, pusztán az alapanyag őrlésével is módosítható a paszta reológiája, így a kapott geopolimer hab jellemzői (testsűrűsége, porozitása) is. Továbbá az alapanyag őrléssel megvalósított mechanikai aktiválásával - adott testsűrűség megtartása mellett - a termék szilárdsága növelhető, ami annak szélesebb körű felhasználását teszi lehetővé, amely javíthatja a technológia ipari bevezethetőségét.

További kutatásaim során célok geopolimer habok tulajdonságaiban méretnövelésük során bekövetkező változások nyomon követése. Továbbá vizsgálni szeretném különböző

pernyefinomságú geopolimer habok pórusszerkezetében (elsősorban pórusméretében és alakjában) különböző típusú és mennyiségű felületaktív adalékanyag alkalmazása mellett bekövetkező változásokat, valamint az alkalmazott felületaktív anyagnak a kész geopolimer hab anyagszerkezetére gyakorolt hatását egyaránt.

Mindezek mellett komoly lehetőséget látok az alacsonyabb feldolgozottsági szintű hazai bányászati nyersanyagok mechanikai aktiválással történő feldolgozásában (pl. agyagásványok), amiből geopolimer alapanyag állítható elő.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka végéhez érve köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akik a munkám során segítségemre voltak és támogatásuk felől biztosítottak e hosszú és kihívásokkal teli úton. Köszönetet mondok témavezetőimnek, Dr. Mucsi Gábornak és Dr. Nagy Sándornak, akik felkeltették érdeklődésemet a téma iránt és útmutatásukkal segítették a kutatómunkám előrehaladását és a disszertáció elkészülését.

Köszönet illeti a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet valamennyi munkatársát, akik mindig készségesen álltak a rendelkezésemre és segítettek a munkám előrehaladását. Hálás vagyok Dr. Kristály Ferencnek a röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok elvégzéséért és Móricz Ferencnek, aki a röntgenfluoreszcens spektroszkópia (XRF) elemzésekkel támogatta a munkámat. Köszönetemet fejezem ki továbbá Dr. Debreczeni Ákosnak és kollégáinak a szilárdságvizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségükért és Kissné Dr. Svéda Máriának az optikai mikroszkópos felvételek elkészítésében tett fáradozásaiért.

Kiemelten szeretnék köszönetet mondani szüleimnek és testvéreimnek, akik kezdetektől fogva bíztattak és lelkiileg támogattak. Külön szeretném megköszönni Szutorcsik Lillának, akinek támogatása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

A kutató munka az Európai Unió és a magyar állam támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, a GINOP 2.3.4-15-2016-00004 projekt keretében valósult meg, a felsőoktatás és az ipar együttműködésének elősegítése céljából.

Az értekezés témakörében készült publikációk jegyzéke

Nemzetközi folyóiratban megjelent közlemények

1. Gábor Mucsi, Ádám Rácz, Zoltán Molnár, Roland Szabó, Imre Gombkötő, Ákos Debreczeni (2014): Synergetic use of lignite fly ash and metallurgical converter slag in geopolymer concrete. *Mining Science* 21 pp. 43-55.
2. Roland Szabó, Imre Gombkötő, Mária Svéda, Gábor Mucsi (2017): Effect of grinding fineness of fly ash on the properties of geopolymer foam. *Archives of Metallurgy and Materials* 62 (2B), pp. 1257-1261. (IF: 0.625 (2017))
3. Gábor Mucsi, Roland Szabó, Ádám Rácz, Ferenc Kristály, Sanjay Kumar (2019): Combined utilization of red mud and mechanically activated fly ash in geopolymers. *Rudarsko Geolosko Naftni Zbornik - Mining Geological Petroleum Engineering Bulletin* 44 (1) pp. 27-36.
4. Roland Szabó, Gábor Mucsi (2019): Effect of SiO₂, Al₂O₃ and Na₂O content and fly ash fineness on the structure and mechanical properties of fly ash based geopolymer. *Recycling and Sustainable Development* 12 pp. 61-68.

Hazai folyóiratban megjelent közlemények

1. János Lakatos, Roland Szabó, Ádám Rácz, Olivér Bánhidi, Gábor Mucsi (2016): Changing of fly ash leachability after grinding. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 123 (1) Paper: 012023
2. Szabó Roland, Molnár Zoltán, Balogh Tamás, Mészáros Richárd (2016): Geopolimer alapú kompozit fejlesztése melléktermékekből. *Építőanyag* 68 (1) pp. 25-30.
3. Zoltán Molnár, Roland Szabó, Ádám Rácz, János Lakatos, Ákos Debreczeni, Gábor Mucsi (2017): Optimization of activator solution and heat treatment of ground lignite type fly ash geopolymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 175, pp. 1-8.
4. Szabó Roland, Mucsi Gábor (2017): Lignittípusú, pernyealapú geopolimer habok előállítás és tulajdonságai. *Műszaki Földtudományi Közlemények* 86 (1), pp. 30-39.
5. Gábor Mucsi, Roland Szabó, Mária Ambrus, Balázs Kovács (2018): The development of fly ash – red mud based geopolymer. *Review of Faculty of Engineering Analecta Technica Szegedinensia* 12 (1) pp. 30-38.

6. Szabó Roland (2019): Lignit pernye alapú geopolimerek mechanikai tulajdonságainak szabályozása vibrációs tömörítéssel. *Építőanyag* 71 (2), pp. 66-71.

Nemzetközi konferencia kiadványokban megjelent közlemények:

1. Gábor Mucsi, Ákos Debreczeni, Roland Szabó, Zoltán Molnár (2014): Development of lignite based geopolymer. In: 28th microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, Konferencia helye, ideje: Miskolc, Hungary, University of Miskolc, 2014. 04. 09.-10. paper A7.
2. Gábor Mucsi, János Lakatos, Zoltán Molnár, Roland Szabó (2014): Development of geopolymer using industrial waste materials. Book Series: International Conference on Environmental Engineering (ICEE), Konferencia helye, ideje: Vilnius Litvánia, 2014. 05. 22-23. paper 39.
3. Gábor Mucsi, Ádám Rácz, Zoltán Molnár, Roland Szabó, Ákos Debreczeni (2014): Effect of heat curing on lignite fly ash-based geopolymers. 18th International Conference on Waste Recycling, Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, University of Miskolc, 2014. 10. 09. pp. 1-7.
4. Roland Szabó, Gábor Mucsi (2015): Generally about geopolymer foams. In: 29th microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, Konferencia helye, ideje: Miskolc, Hungary, University of Miskolc, 2015. 04. 09.-10. pp. 1-6.
5. Gábor Mucsi, Roland Szabó, Ádám Rácz, Zoltán Molnár, Ferenc, Kristály, Sanjay Kumar (2015): Influence of red mud on the properties of geopolymer derived from mechanically activated lignite fly ash. Bauxite Residue Valorization and Best Practices Conference, Konferencia helye, ideje: Leuven, Belgium 2015. 10. 05.-07. pp. 211-218.
6. Gábor Mucsi, Roland Szabó (2015): Properties of lignite fly ash based geopolymer foam. In: XIX. Waste Recycling Conference, Abstract, Konferencia helye, ideje: Krakkó, Lengyelország, 2015. 10. 22-23.
7. Roland Szabó, Imre Gombkötő, Mária Svéda, Gábor Mucsi (2016): Effect of grinding fineness of fly ash on the properties of geopolymer foam. Abstract in. 14th International Symposium on Novel and Nano Materials (ISNNM-2016), Konferencia helye, ideje: Budapest, Magyarország, 2016.07.03-2016.07.08. p. 115.
8. Szabó Roland, Nagy Sándor (2017): Geopolimerek mechanikai tulajdonságainak szabályozása tömörítéssel. In: Kékesi, Tamás (szerk.) MultiScience - XXXI.

microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország, Miskolci Egyetem, 2017. 04. 20.-21. pp. 1-8.

9. Roland, Szabó, Gábor, Mucsi (2019): Effect of SiO₂/Al₂O₃ molar ratio on structure and mechanical properties of fly ash based geopolymer. In: Grozdanka, Bogdanovic; Milan, Trumic (szerk.) Proceedings IMPRC XIII International Mineral Processing and Recycling Conference. Konferencia helye, ideje: Belgrád, Szerbia, University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 2019. 05. 08-10. pp. 452-458.

Hazai konferencia kiadványokban megjelent közlemények:

1. Mucsi Gábor, Rácz Ádám, Molnár Zoltán, Szabó Roland (2014): Ipari hulladékok építőipari hasznosításának lehetőségei. In: Török, Á; Puzder, T; Cserny, T (szerk.) Meddő? Hulladék? Nem! Haszonanyag! Konferencia helye, ideje: Budapest, Magyarország, 2014. 05. 15. pp. 33-41.
2. Mucsi Gábor, Szabó Roland, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre (2018): Szilikát-tartalmú hulladékok együttes hasznosítása. In: Török, Ákos; Görög, Péter; Vásárhelyi, Balázs (szerk.) Mérnökgeológia - Kőzetmechanika 2018 = Engineering Geology - Rock Mechanics 2018 Budapest, Magyarország, BME Geotechnika és Mérnökgeológia Tanszék, pp. 277-290.
3. Roland Szabó, Gábor Mucsi (2019). Effect of fineness of lignite fly ash on the properties of geopolymer foam. *Proceedings III. Sustainable Raw Materials*. Sopron, 2019. október 10–11. pp. 92-100.

Szakirodalmi jegyzék

- Abdollahnejad, Z., Pacheco-Torgal, F., Félix, T., W. Tahri, W., Aguiar, J. B. (2015). Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. *Construction and Building Materials*, 80, pp. 18–30.
- Abdullah, M.M.A.B., Jamaludin, L., Hussin, K., Bnhussain, M., Ghazali, C.M.R., Ahmad, M.I. (2012a). Fly ash porous material using geopolymerization process for high temperature exposure. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, pp. 5388-5395
- Abdullah, M.M.A.B., Hussin, K., Bnhussain, M., Ismail, K.N., Yahya, Z., Razak, R.A., (2012b). Fly ash based geopolymer lightweight concrete using foaming agent. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, pp. 7186-7198.
- Bagheri, A., Nazari, A., Sanjayan, J.G., Rajeev, P., Duane, W., (2017). Fly ash-based boroaluminosilicate geopolymers: experimental and molecular simulations. *Ceramics International*, 43, pp. 4119-4126.
- Bai, C., & Colombo, P. (2017). High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. *Ceramics International*, 43, pp. 2267–2273.
- Bai, C., & Colombo, P., (2018). Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, 44 (2018) pp. 16103–16118.
- Bai, C., Conte, A., Colombo P., (2017a). Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing, *Materials Letters*, 188, pp. 379–382.
- Bai, C., Franchin, G., Elsayed, H., et al., (2017b). High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *Materials Research*, 32 (17), pp. 3251–3259.
- Bajare, D., Bumanis, G., Korjakins, A., (2014). New porous material made from industrial and municipal waste for building application, *Materials Science*, 20 (3), pp. 333–338.
- Bakharev, T., (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 1134–1147.
- Balshin, M.Y., (1949). Dependence of mechanical properties of metal powders on porosity and limiting properties of metal – ceramic materials (in Russian), *Doklady Akademii Nauk UzSSR*, 67 (5), pp. 831–834.
- Barsoum, M. W., Ganguly, A. and Hug, G., (2006) Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 3788–3796.
- Bell, J.L., Gordon, M., Kriven, W.M., (2005). Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 26 (3), pp.407–413.
- Boldyrev, V. V., (2006). Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, 75 (3), pp.177-189.
- Boldyrev, V. V., Pavlov, S. V., Goldberg, E. L. (1996): Interrelation between fine grinding and mechanical activation. *International Journal of Mineral Processing*, 44-45, pp.181-185.
- Borosnyói, A., Szijártó, A., (2016). Metakaolin vizsgálata cement kiegészítő anyagként a k-érték elve szerint. *Építőanyag*, 68 (2) pp. 40-44.

- Bowen, C.R., Thomas, T. (2015). Macro-porous Ti_2AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method. *Ceramics International*, 41(9B), pp. 12178-12185.
- Böhm J., Schultz Gy., Csöke B., Tompos E. (1984). Ásávnylelkészítési mérések és laboratóriumi gyakorlatok, *Tankönyvkiadó*, p.104.
- Böke, N., Birch, G.D., Nyale, S.M., Petrik, L.F., (2015). New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers, *Construction and Building Materials* 75, pp. 189–199.
- Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Dembovska, L., Pundiene, I., (2017). Impact of reactive $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials, *Ceramics International*, 43 (7), pp. 5471–5477.
- Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., et al., (2012). The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, *Applied Clay Science*, 56, pp. 90–96.
- Chindaprasirt, P., Chareerat, T., Sirivivatnanon, V. (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, 29 (3); pp. 224-229.
- Cilla, M. S., Colombo, P., Morelli, M. R., (2014a). Geopolymer foams by gelcasting *Ceramics International*, 40, pp. 5723–5730.
- Cilla, M.S., Morelli, M.R., Colombo, P., (2014b). Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, pp. 3133–3137.
- Cilla, M.S., Innocentini, M.D.M., Morelli, M.R., Colombo, P., (2017). Geopolymer foams obtained by the saponification/peroxide/gelcasting combined route using different soap foam precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 100 (8), pp. 3440–3450.
- Criado, M., Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84, pp. 2048–2054.
- Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., and Palomo, A., (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2=\text{Na}_2\text{O}$ ratio Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, pp. 180–191.
- Cui, Y., Wang, D., Zhao, J., Li, D., Ng, S., Rui Y., (2018). Effect of calcium stearate based foam stabilizer on pore characteristics and thermal conductivity of geopolymer foam material. *Journal of Building Engineering*, 20, pp. 21-29.
- Davidovits, J., (1982a). The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information. *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information*, EUR 7716. Luxembourg, Commission of the European Communities.
- Davidovits, J., (1982b). Mineral polymers and methods of making them, *U.S. Patent* 4,349,386
- Davidovits, J., (1984). Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, *U.S. Patent* 4,472,199.
- Davidovits, J., Orlinski, J. (1988). Proceedings of Geopolymer '88 – *First European Conference on Soft Mineralurgy*, Compeigne, France.
- Davidovits, J., 1988a. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, 1, pp. 19–23.

- Davidovits, J., (1988b). Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, 1, pp. 25–48.
- Davidovits, J., (1991). Geopolymers – Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633–1656.
- Davidovits, J., (1994). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Material Education*, 16 (2,3), pp. 91-138.
- Davidovits, J., (2002). 30 years of successes and failures in geopolymer applications, Market trends and potential breakthroughs. In: *Geopolymer 2002 Conference*. Saint-Quentin (France), Melbourne (Australia): Geopolymer Institute
- Davidovits, J., (2011). Geopolymer chemistry and application. Published by: *Institut Geopolimère 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin France*, ISBN: 9782951482050 pp. 283, 286.
- Davidovits, J. & Davidovits, F., (2001). The Pyramids: An Enigma Solved. *2nd Revised Ed.*, Saint-Quentin, France, Éditions J. Davidovits.
- Davidovits, J., Huaman, L., Davidovits, R. (2019). Ancient geopolymer in South American monuments. SEM and petrographic evidence “, *Materials Letters*, 235 pp. 120-124.
- Delair, S., Prud'homme, E., Peyratout, C., Smith, A., *et al.*, (2012). Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali elements in the geopolymer network. *Corrosion Science*, 59, pp. 213–221.
- Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Korat, L., Bumanis, G., (2017). The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials. *Construction and Building Materials*, 135, pp. 315–322.
- Ducman, V., & Korat, L., (2016). Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents. *Materials Characterization*, 113, pp. 207-213.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Van Deventer, J. S. J., (2006a) Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, pp. 2917–2933.
- Duxson, P., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. (2006b). Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(23), pp. 7781–7788.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., and van Deventer, J. S. J., (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of ‘Green concrete’. *Cement and Concrete Research*, 37, pp. 1590–1597.
- Faitli, J., (2012). Szemcsés anyagok - csővezetékben - folyadékárammal való szállításának méretezése. 2. rész: A nyomásveszteség számítása. *Építőanyag*, 64 (1–2), pp.2–7.
- Faitli, J., Gombkötő, I., Mucsi, G., Antal, G. (2017). Mechanikai eljárástechnikai praktikum. *Miskolci Egyetemi Kiadó*, pp. 97-98; 121.
- Favier, A., Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N., (2013). Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research*, 48, pp. 9-16.

- Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1984–1992.
- Feuerborn H.J, Harris D., Heidrich, C. (2019). Global aspects on coal combustion products. *Eurocoalash Proceedings 2019*. Published by University of Dundee – Concrete Technology Unit, ISBN 978-0-9573263-2-3
- Franchin, G., Colombo, P., (2015). Porous geopolymer components through inverse replica of 3D printed sacrificial templates. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 6(2), pp. 105–111.
- Franchin, G., Scanferla, P., Zeffiro, L., et al., (2017). Direct ink writing of geopolymeric inks. *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (6), pp. 2481–2489.
- Fu, S., He, P., Wang, M., et al. (2019). Monoclinic-celsian ceramics formation: Through thermal treatment of ionexchanged 3D printing geopolymer precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, pp. 563–573.
- Gartner, E., (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 34 (9), pp. 1489-1498.
- Ge, Y, Cui, X., Kong, Y., Li, Z., He, Y., Zhou Q., (2015). Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 283, pp. 244–251.
- Giannopoulou I., Panias D., (2007). Structure, design and applications of geopolymeric materials. In: *3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, Belgrade, Serbia*.
- Glad, B.E. & Kriven, W. M., (2015). Highly porous geopolymers through templating and surface interactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7), pp. 2052–2059.
- Glukhovsky, V.D., Pashkov, I.A., Yavorsky, G.A., (1957). New building material, in Russian, *Bulletin of Technical Information*, GlavKievStroy, Kiev.
- Gombkötő, I. (2008): Ultra nagy koncentrációjú zagyok csővezetékben történő szállításának vizsgálata, paszta technológia. *Doktori értekezés*, Miskolc
- Gosselin, C., Duballet, R., Roux, P., Gaudillière, N., Dirrenberger, J., Morel, P., (2016). Largescale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders. *Materials and Design*, 100, pp. 102–109.
- Grutzeck, M.W., & Siemer, D.D. (1997): Zeolites synthesis from class F fly ash and sodium aluminate slurry. *Journal of American Ceramic Society*, 80 (9), pp. 2449–2458.
- Gualtieri, M.L., Cavallini, A., Romagnoli, M., (2016). Interactive powder mixture concept for the preparation of geopolymers with fine porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (10), pp. 2641–2646.
- Hajimohammadi, A., Ngo, T., Mendis, P., Kashani, A., van Deventer, J.S.J., (2017). Alkali activated slag foams: The effect of the alkali reaction on foam characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 147, pp. 330-339
- Hardjito D. & Rangan B.V., (2005). Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, *Research report GC1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth*

- Hasselman, D.P.H., (1963). Relation between effects of porosity on strength and on young's modulus of elasticity of polycrystalline materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 (11), pp. 564 – 565.
- Heard, I., Senftle, F. E., (1982): Chemical oxidation of anthracite with hydrogen peroxide via the Fenton reaction. *Fuel*, 63, 221-226.
- Hegman, N., Pekker, P., Kristály, F., Váczi, T., (2011). Nanometrológia. Váczi, T., ed., Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó, ISBN: 9789636619817
- Henon, H., Alzina, A., Absi, J., Smith, D.S., Rossignol, S. (2013). Potassium geopolymer foams made with a silica fume pore forming agent for thermal insulation. *Porous Materials*, 20, pp. 37-46.
- Hlaváček, P., Šmilauer, V., Škvára, F., Kopecký, L., Šulc, R., (2015). Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2), pp. 703-709.
- Holt, C., Edwards, L., Keyte, L., Moghaddam, F., & Townsend, B. (2019). Construction 3D Printing. in *3D Concrete Printing Technology*, edited by Sanjayan, J. G., Nazari, A., Nematollahi, B., pp. 349–370.
- Hung, T.C., Huang, J.S., Wang, Y.W., Lin, K.Y. (2014). Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material. *Construction and Building Materials*, 50, pp. 328–334.
- Jewell, R.J., (2002). Paste and thickened tailings: A Guide, edited by Jewell, R.J., Fuire, A.B., Lord, E.R. *Australian Centre for Geomechanics*, ISBN: 174052070X, 9781740520706
- Juhász, A. Z., Opoczky, L. (1990). Mechanical Activation of Minerals by Grinding. *Akadémiai Kiadó - Ellis Horwood Ltd Publishers*. Budapest – Chichester
- Juhász, A. Z., Opoczky L. (2003): Mechanokémia és agglomeráció, *Építőanyag*, 55 (3), pp. 86-90.
- Kausay, T. (2009): Nagyszilárdságú beton. *Beton*, 17 (9), pp. 14-17.
- Kovářík, T., Křenek, T., Rieger, D., et al., (2017). Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique. *Materials Letters*, 209, pp. 497–500.
- Kriven, W.M., Bell, J.L., Gordon, M., (2004). Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 25 (1), 57–79.
- Kolezynski, A., Krol, M., Zychowicz, M., (2018). The structure of geopolymers - Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1163 pp. 465-471.
- Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the mineral industry. *Mineral Engineering*, 20, pp. 1261-1277.
- Kühl, H., 1930. The influence of the fine particle structure on the strength properties of Portland cement. *Zement*, 19, pp. 60-78.
- Kumar, R., Kumar, S., Mehrotra, S.P. (2007). Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, pp. 157–159.
- Kumar, S., & Kumar, R., (2011). Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*, 37, pp. 533–541.

- Lee, W. K. W. & van Deventer, J. S. J. (2002a). The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 577–584.
- Lee, W.K.W. & van Deventer, J.S.J. (2002b). Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211, pp. 49-66.
- Lee N.K., Khalid H.R., Lee H.K. (2017). Adsorption characteristics of cesium onto mesoporous geopolymers containing nano-crystalline zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, pp. 238-244.
- Li, C., Sun, H., Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 1341–1349.
- López, F.J., Sugita, S., Kobayashi, T. (2013). Cesium-adsorbent geopolymer foams based on silica from rice husk and metakaolin, *Chemistry Letters*, 43 (1), pp. 128–130.
- Lyon, R.E., Balaguru, P. N., Foden, A., Sorathia, U., Davidovits, J., Davidovics, M., (1997). Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire and Materials*, 21, pp. 67-73.
- MacKenzie, K.J.D., Smith, M.E., Wong, A., Hanna, J.V., Barry, B., Barsoum M.W. (2011). Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved? Multinuclear NMR evidence. *Material Letters*, 65, pp. 350–352.
- Mádai, F., Kristály, F., Mucsi, G. (2015). Microstructure, mineralogy and physical properties of ground fly ash based geopolymers. *Ceramics-Silikaty*, 59(1) pp. 70-79.
- Medpelli, D., Seo, J.M., Seo, D.K., (2014). Geopolymer with hierarchically meso /macroporous structures from reactive emulsion templating. *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (1), pp. 70–73.
- Medpelli, D., Sandoval, R., Sherrill, L., et al., (2015). Iron oxide-modified nanoporous geopolymers for arsenic removal from ground water. *Resource-Efficient Technologies*, 1 (1), pp. 19–27.
- Medri, V., Papa, E., Dedeczek, J., Jirglova, et al. (2013). Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates. *Ceramics International*, 39(7), pp. 7657–7668.
- Minelli, M., Medri, V., Papa, E., et al., (2016). Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture. *Chemical Engineering Science*, 148, pp. 267–274.
- Mlinárik L., Kopeckó K. (2011). Metakaolin – egy új cement kiegészítő anyag. *Mérnökgeológia-Kőzetmechanika*, Szerk: Török Á. és Vásárhelyi B. pp. 357-362.
- Molnár, V., *Építőanyagok I. jegyzet* 2006.
- Molnár, Z, Szabó, R, Rácz, Á, Lakatos, J, Debreczeni, Á, Mucsi, G. (2017). Optimization of activator solution and heat treatment of ground lignite type fly ash geopolymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 175, pp. 1-8.
- Mucsi, G. (2016). Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review. *Építőanyag*, 68 (2) pp. 56-61.
- Mucsi, G., Csöke, B., Gál, A., Szabó, M., (2009). Mechanical activation of lignite fly ash and brown coal fly ash and their use as constituents in binders. (Mechanische Aktivierung von Lignit- und Braunkohlenflugasche und ihre Verwendung als Bindemittel.), *Cement International*, 7(4), pp. 76-85.

- Mucsi G., Csőke, B., Molnár, Z. (2012). Alkáli aktivált pernyealapú kötőanyag vizsgálata *Hulladékonline* elektronikus folyóirat, 3(1).
- Mucsi, G., Csőke, B. (2014): Erőműi pernyék fizikai és kémiai tulajdonságai. in: Mucsi, G., Criticel monográfia sorozat 6. Erőműi pernye komplex hasznosítása. *Miskolc, Milagrossa Kft.* pp. 67-79. ISBN: 978-615-80073-1-3.
- Mucsi, G., Lakatos, J., Molnár, Z., Szabó, R. (2014a). Development of geopolymer using industrial waste materials. *The 9th International Conference "Environmental Engineering"*, Vilnius, Lithuania
- Mucsi, G., Rácz, Á., Molnár, Z., Szabó, R., Debreczeni, Á., (2014b). Effect of heat curing on lignite fly ash-based geopolymers. *18th International Waste Recycling Conference University of Miskolc, Miskolc, Hungary*
- Mucsi, G., Kumar, S., Csőke, B., Kumar, R., Molnár, Z., Rácz, Á., Máda, F., Debreczeni, Á. (2015). Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, 143, pp. 50–58.
- Novais, R.M., Buruberri, L.H., Seabra, M.P., et al., (2016). Novel porous fly ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters, *Journal of Hazardous Materials*, 318, pp. 631–640.
- Nyale, S. M., Babajide, O. O., Birch, G. D., Böke, N., Petrik, L. F. (2013). Synthesis and Characterization of Coal Fly Ash-based Foamed Geopolymer. *Procedia Environmental Sciences*, 18, pp. 722-730.
- Okada, K., Ooyama, A., Isobe, T., et al., (2009). Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (10), pp. 1917–1923.
- Okada, K., Imase, A., Isobe, T., Nakajima, A., (2011). Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, pp. 461–467.
- Okoye, F.N., Durgaprasad, J., Singh, N.B., (2015). Mechanical properties of alkali activated fly ash/Kaolin based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 98, pp. 685-691.
- Opoczky L. (2001). A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai, *Építőanyag*, 53 (4), pp. 105-108.
- Palomo, A. & Glasser, F.P. (1992). Chemically-bonded cementitious material based on metakaolin. *British Ceramic Transactions*, 91, pp. 107-112.
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. (1999). Alkali activated fly ashes A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1323-1329.
- Panias, D., Giannopoulou, I. P., Perraki T., (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, pp. 246-254.
- Papa, E., Medri, V., Benito, P., et al., (2015). Synthesis of porous hierarchical geopolymer monoliths by ice-templating. *Microporous Mesoporous Materials*, 215, pp. 206–214.
- Papa, E., Medri, V., Benito, P., et al., (2016a). Insights into the macroporosity of freeze-cast hierarchical geopolymers. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(29) pp. 24635–24644.

- Papa, E., Medri, V., Kpogbemabou, D., Morinière, V., et al., (2016b). Porosity and insulating properties of silica-fume based foams. *Energy and Buildings*, 131, pp. 223–232.
- Papadopoulos A.M., (2005). State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy and Buildings*, 37(1), 77-86.
- Pashias, N., Boger, D.V., Summers, J., Glenister, D.J. (1996). A fifty cent rheometer for yield stress measurement. *Journal of Rheology*, 40(6), pp. 1179–1189.
- Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. (2009). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. *Cambridge, Woodhead publishing*. ISBN 978184569-4494.
- Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., et al., (2010) Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (7), pp. 1641–1648.
- Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., et al., (2011). In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Applied Clay Science*, 51, pp. 15–22.
- Prud'homme, E., Joussein, E., Rossignol, S., (2015). Use of silicon carbide sludge to form porous alkali-activated materials for insulating application. *European Physical Journal Special Topics*, 224 (9) pp. 1725–1735.
- Purdon, A. O., 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59(9), pp. 191-202.
- Rácz, K., (2011). Betontechnológiai gépek I. *Egyetemi tananyag (BME) Typotex Kiadó*, pp. 206- 224
- Rácz, K., (2013). Betontechnológia III. (Betontechnológia gépei). *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerkezetépítő Szakmérnöki Továbbképzés Betontechnológia Ágazat részére*, Budapest
- Rácz, K., (2008). Betonfinisereknél alkalmazott merülő vibrátorok. *Beton*, 16(12), pp. 11-13.
- Rahier, H., van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., and Wu, X. (1996a) Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 1. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science*, 31, pp. 71–79.
- Rahier, H., van Mele, B., and Wastiels, J. (1996b) Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 2. Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *Journal of Materials Science*, 31, pp. 80–85.
- Rahier, H., Simons, W., van Mele, B., and Biesemans, M. (1997). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 3. Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *Journal of Materials Science*, 32, pp. 2237–2247.
- Rangan, B.V., (2009). Engineering properties of geopolymer concrete. in *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial application* edited by J. L. Provis and J.S.J. van Deventer, pp. 211-226. Woodhead publishing limited Oxford Cambridge New Delhi.
- Rao, F. & Liu Q. (2015). Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36 (6) pp. 399–409.

- Rattanasak, U. & Chindaprasirt, P. (2009): Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 22 (12), pp. 1073–1078.
- Rice, R.W., (1996). Comparison of physical property-porosity behaviour with minimum solid area models. *Journal of Materials Science*, 31, pp. 1509-1528.
- Rickard, W. D.A., Vickers, L., van Riessen, A. (2013). Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions. *Applied Clay Science*, 73, pp. 71–77.
- Rickard, W. D.A., & van Riessen, A., (2014). Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire. *Cement and Concrete Composites*, 48, pp. 75-82.
- Ryshkewitch, E., (1953). Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 36 (2), pp. 65 – 68.
- Sadat, M.R., S. Binguier, S., Asaduzzaman, A., Muralidharan, K., Zhang, L., (2016). A molecular dynamics study of the role of molecular water on the structure and mechanics of amorphous geopolymer binders. *Chemical Physics*, 145(13), 134706.
- Sanjayan, J. G., Nazari, A., Chen, L., Nguyen, G. H., (2015). Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer. *Construction and Building Materials*, 79, pp. 236-244.
- Sanusi, O., Tempest, B., Ogunro, V., Gergely, Daniels, J., (2009). Effect of hydroxyl ion on immobilization of oxyanions forming trace elements from fly ash-based geopolymer concrete. *2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference-* in Lexington KY, USA
- Schiller, K.K., (1959). Mechanical Properties of Non-Metallic Materials. in *Walton WH. editor Butterworths Scientific Publications*, London, pp. 39-45.
- Schmidt, H., Koch, D., Grathwohl, G., Colombo, P., (2001) Micro-/macroporous ceramics from preceramic precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, pp. 2252–2255.
- Shao, N., Zhang, Y., Liu, Z., Wang, D., Zhang, Z., (2018). Fabrication of hollow microspheres filled fly ash based foam geopolymers with ultra-low thermal conductivity and relative high strength. *Construction and Building Materials*, 185, pp. 567-573.
- Shi, C., Krivenko, P. V., and Roy, D. M., (2006). Alkali-activated Cements and Concrete. *London and New York, Taylor & Francis*.
- Singh, S., Aswath, M.U., Ranganath, R.V. (2018). Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. *Construction and Building Materials*, 177, pp. 91-101.
- Škvára, F., Šulc, R., Tišler, Z., Skřičík, P., Šmilauer, V., Cílová, Z.Z., (2014). Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams. *Ceramics Silikaty*, 58 (3), pp. 188-197.
- Smekal, A. G. (1952). Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids (ed. Hedvall, J. A.). Cotenburg
- Strini, A., Roviello, G., Ricciotti, L., et al., (2016). TiO₂-based photocatalytic geopolymers for nitric oxide degradation, *Materials*, 9 (7) pp. 513-525.
- Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., Gauckler, L. J., (2006). Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6) pp. 1771–1789.

- Swanepoel, J.C., Strydom, C.A. (2002). Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, 17, pp. 1143–1148.
- Tarján, I., 1997. A mechanikai eljárástechnika alapjai, *Miskolci Egyetemi Kiadó*.
- Tchakouté, H. K., Rüschler, C. H., Kamseu, E., Andreola, F., Leonelli, C. (2017). Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Applied Clay Science*, 147, pp. 184-194.
- Temuujin, J., Minjigmaa, A., Bayarzul, U., Zolzaya, T., Davaabal, B., Amgalan, J., (2015): Fundamentals of Geopolymers and Related Alkali Activated Materials. *Materials Science Forum*, 803, pp 144-147.
- Tóth, T., Szendrei, G. (2006). A sókivirágzások elterjedésének és képződésének összefüggése a környezeti, ezen belül talajtani tényezőkkel. *Topographia Mineralogica Hungariae*, 9, pp. 79-90.
- Transform, F. & Spectrometer, I., (2004). Fourier Transform Infrared Spectrometer. , (February), p.641046.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. and Lorenzen, L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals. 1. Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10, pp. 659–669.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. and Lorenzen, L. (1998). Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. *Metallurgical and Materials Transactions B – Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 29, pp. 283–291.
- Vaou, V. & Panias, D. (2010). Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Minerals Engineering*, 23 (14), pp. 1146–1151
- Wallah, S. E., Rangan, B.V. (2006). Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties, Research report GC2, *Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth*
- Wang, H., Li, H., Yan, F., (2005). Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear*, 258 (10), pp. 1562–1566.
- Wastiels, J., Wu, X., Faignet, S., Patfoort, G. (1994). Mineral polymer based on fly ash. *Journal of Resource Management and Technology*, 22(3), pp. 135-141
- White, C.E., Provis, J.L., Proffen, T., Riley, D.P., van Deventer, J.S.J., (2010). Combining density functional theory (DFT) and pair distribution function (PDF) analysis to solve the structure of metastable materials: the case of metakaolin. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 pp. 3239-3245.
- White, C.E., Provis, J.L., Proffen, T., van Deventer, J.S.J., (2012). Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: multiscale simulation. *American Institute of Chemical Engineers Journals*, 58(7), pp. 2241-2253.
- Whiting, J., 1895. Manufacture of cement. *US Patent*, No 544706.
- Xia, M., & Sanjayan, J., (2016). Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials and Design*, 110, pp. 382–390.
- Xu, H., (2002). Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia*
- Xu, H., van Deventer, J.S.J. (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59 (3), pp. 247–266.

- Xu, H., van Deventer, J. S. J. (2002) Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 15, pp. 1131–1139.
- Yang, K.H., Lo, C.W., Huang, J.S., (2013). Production and properties of foamed reservoir sludge inorganic polymers. *Cement & Concrete Composites*, 38, pp. 50–56.
- Zhang, Z., (2014). The Effects of Physical and Chemical Properties of Fly Ashes on the Manufacture of Geopolymer Foam Concretes. (PhD Thesis) *The University of Southern Queensland, Australia*,
- Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H., (2014). Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. *Cement and Concrete Research*, 64, pp. 30–41.
- Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H., (2015). Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. *Cement & Concrete Composites*, 62, pp. 97–105.
- Zhang, D.W., Wang, D.M., Lin, X.Q., Zhang, T. (2018). The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymer pastes. *Construction and Building Materials*, 184, pp. 575–580.
- Zhong, J., Zhou, G.X., He, P.G., Yang, Z.H., Jia, D.C., (2017). 3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide. *Carbon*, 117, pp. 421–426.
- Zhuang, X.Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C.H., Tong, D.S. et al. (2016). Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125, pp. 253–267.
- Živica, V., Balkovic, S., Drabik, M. (2011). Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction. *Construction and Building Materials*, 25(5), pp. 2206–2213.