



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

**Alternatív nyersanyagok felhasználási lehetőségeinek vizsgálata szilikátbázisú
szervetlen polimerek előállítása és alkalmazása során**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

DOI:10.18136/PE.2023.848

KÉSZÍTETTE:

Fitosné Boros Adrienn
okleveles anyagmérnök

TÉMAVEZETŐ:

dr. Korim Tamás
egyetemi docens

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

2023.

Alternatív nyersanyagok felhasználási lehetőségeinek vizsgálata szilikátbázisú
szervetlen polimerek előállítása és alkalmazása során

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és Technológiák tudományágban

Írta: Fitosné Boros Adrienn

Témavezető: Dr. Korim Tamás

Elfogadásra javaslom (igen / nem)
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,
(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

Kivonat.....	VI
Abstract.....	VII
Abstrakt.....	VIII
Alkalmazott rövidítések	IX
BEVEZETÉS.....	1
I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	4
1. Beton – modern korunk alapja és egyben károsítója	4
2. Alkáli aktivált cementek történelmi fejlődése, szerkezete.....	6
3. Alkáli aktivált cementek környezeti hatása.....	8
3.1. Karbonlábnyom.....	8
3.2. Hulladékhasznosítás	10
3.3. Tartósság	11
4. Alkáli aktivált cementek főbb kiindulási anyagai.....	13
4.1. Metakaolin (MK)	15
4.2. Kohósalak (GGBFS)	18
5. Gumihulladék, mint az AAC-ek alternatív adalékanyaga.....	22
6. AAC-ek speciális felhasználási lehetőségei	26
6.1. Habosított AAC-ek.....	26
6.2. Habosított AAC-ek, mint katalizátorhordozók/katalizátorok	28
7. Irodalmi rész összefoglalása.....	32
II. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	34
1. Célkitűzés	34
2. Felhasznált alapanyagok jellemzése.....	36
2.1. Alumino-szilikát források	37
2.2. Aktiváló oldat összetevői/alkotói	40
2.3. AAC kompozitok adalékanyagai.....	41
2.4. Gumi és a mátrix közötti nedvesítést elősegítő anyagok.....	42
2.5. Összehasonlító vizsgálat klasszikus kötőanyagai	42
2.6. Habosított AAC-ek habosító- és stabilizálószerkei	42
3. Próbatetek előállítása.....	43
3.1. Adalékanyagot tartalmazó habarcsok/kompozitok előállítása.....	43
3.2. Adalékanyag-mentes, habosított AAC-ek előállítása	46
4. Vizsgálati módszerek.....	49
4.1. Szemcseméret-eloszlás.....	49
4.2. Ásványi összetétel meghatározása	49
4.3. Kémiai összetétel meghatározása	50
4.4. Morfológiai vizsgálat	50
4.5. Szerkezetvizsgálat	50
4.6. Nyomó- és hajlítószilárdság meghatározása	50
4.7. Ciklikus terheléses tesztek	51
4.8. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	51
4.9. Keménység vizsgálat.....	51
4.10. Testsűrűség, vízfelvétel, látszólagos porozitás meghatározása	51

4.11.	Hővezetőképesség meghatározása	52
4.12.	Pórusméret-eloszlás.....	52
4.13.	Termogravimetriai analízis	52
4.14.	Szervesanyag-tartalom meghatározása.....	52
4.15.	Fajlagos felület vizsgálat.....	52
4.16.	Fotokatalitikus kísérletek	53
4.17.	Oxálsav koncentráció meghatározása.....	54
4.18.	Teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása.....	54
5.	Vizsgálati eredmények és értékelésük.....	54
5.1.	Gumihulladékkal adalékolt AAC kompozitok	55
5.1.1.	Modellkísérletek eredményei.....	55
5.1.2.	Hulladékbázison felépülő, gumihulladékot tartalmazó AAC-ek vizsgálata	60
5.1.3.	Az összehasonlító vizsgálatok eredményei.....	64
5.2.	Habosított AAC-ek.....	68
5.2.1.	MK bázisú AAC habok fizikai tulajdonságai	68
5.2.2.	N-4,5 jelű hab anyagszerkezeti jellemzői	72
5.2.3.	Szervesanyag- és repedésmentes habok fejlesztése	76
5.2.4.	AAC habok fotokémiai aktivitása.....	88
	ÖSSZEFOGLALÁS	92
	<i>Irodalomjegyzék</i>	<i>96</i>
	<i>TÉZISPONTOK</i>	<i>110</i>
	<i>THESIS STATEMENTS</i>	<i>112</i>
	<i>A doktori értekezés témaköréhez tartozó közlemények</i>	<i>114</i>
	<i>A doktori értekezés témaköréhez nem kapcsolódó közlemény.....</i>	<i>117</i>
	<i>Köszönetnyilvánítás.....</i>	<i>118</i>

Kivonat

Alternatív nyersanyagok felhasználási lehetőségeinek vizsgálata szilikátbázisú szervetlen polimerek előállítása és alkalmazása során

Dolgozatomban a „hulladékból haszon” elv követése mellett előállított alkáli aktivált cementek (AAC) gyakorlati alkalmazhatóságát korlátozó problémák feltárásával és azok lehetséges megoldásával foglalkoztam. Célom volt olyan előállítási technológiák kidolgozása, amelyek egyrésztől lehetőséget biztosítanak a környezetet szennyező ipari melléktermékek és hulladékanyagok nagyobb hozzáadott értékű termékekké alakítására, másrésztől pedig kontrollált tulajdonságú, multifunkciós habok fejlesztésére. Kísérleteimben a CaO szegény és a CaO gazdag rendszer 1-1 képviselőjével dolgoztam (metakaolin, illetve granulált kohósalak), az anyagszerkezet jellemzésére XRD, FT-IR, SEM, CT és TG elemzéseket végeztem.

A kohósalak és az end of life abroncsokból származó gumiőrlemény társítása esetén fő feladat volt a kompozit szilárdságának maximálása a gumiőrlemény/homok arány megfelelő megválasztásával, a mátrix és a gumiszemcsék közötti kompatibilitás biztosításával, továbbá szálerősítés alkalmazásával. A fizikai jellemzők vizsgálata során a tárolási körülmények, a próbatest méretének és/vagy alakjának, valamint ciklikus terhelésnek nyomószilárdságra gyakorolt hatását vizsgáltam, amit klasszikus kötőanyagok (portlandcement, kohósalakcement) releváns értékeivel hasonlítottam össze. A kapott eredmények alapján a 10% (m/m)-ban kénsavval kezelt gumiőrleményt és 1% (m/m)-ban kaolingyapot szálakat tartalmazó keverék összetétele nevezhető meg optimális összetételnek.

A metakaolin alapú AAC-ek elszappanosítás/peroxid-bomlás/gélesítés kombinált technikával történő habosítása során a H_2O_2 koncentrációjának, a stabilizáló szer fajtájának és mennyiségének, továbbá a salakadagolásnak a fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltam. Célom volt a habok szervesanyag és repedésmentessé tétele a technológiai paraméterek (hőkezelés, mosás és égetés) optimalizálásával. Eredményeim alapján a könnyű és kis hővezetőképességű habok alkalmasak hőszigetelő elemekként az épületek energiaveszteségének csökkentésére. Nagy nyílt porozitásukhoz, fajlagos felületükhöz, szilárdságukhoz fotokatalitikus tulajdonságokat párosítva pedig figyelemreméltó potenciállal rendelkeznek számos fizikai-kémiai alkalmazásban (pl. levegő- és szennyvíztisztítás).

Abstract

Potential uses of alternative raw materials for the production and application of silicate-based inorganic polymers

This dissertation is focused on the identification of the problems limiting the practical applicability of alkali-activated cements (AAC) produced based on the "waste-to-benefit" principle and their possible solutions. The aim of this research was twofold, on the one hand to convert industrial by-products and waste materials into higher value-added products, and on the other hand to develop multifunctional foams with controlled properties. During the experiments, AAC based specimens were prepared using a CaO-poor and a CaO-rich raw material, and the material structure characteristics of the samples were determined by XRD, FT-IR, SEM, CT and TG analyses.

In the case of combining blast furnace slag with crumb rubber from end-of-life tires, the primary goal was to maximize the strength of the AAC based composites by choosing the optimal crumb rubber/sand ratio, improving the compatibility between the AAC matrix and the rubber particles and using fibre reinforcement. The effects of storage conditions, specimen size and/or shape, and cyclic loading on the compressive strength were investigated, and the resulting figures were compared with the relevant values of classic binders (Portland cement, blast furnace slag cement). Based on the experiments performed, the best result is obtained with the addition of 10 wt% sulphuric acid treated crumb rubber and 1 wt% of kaolin fibre content.

In the case of metakaolin-based AAC foams prepared by the combined technique of saponification/peroxide decomposition/gel casting, the effects of H₂O₂ concentration, the type and amount of stabiliser and the addition of slag on physical properties were investigated. The aim was to develop multifunctional AAC foams that can be made free of organic matter and cracks through the optimisation of technological parameters (heat treatment, washing and firing). The high strength, lightweight and low thermal conductivity foams can be used as thermal insulating materials to reduce the energy loss of buildings. Due to their high open porosity and specific surface area, foamed AACs can function as catalyst supports in many physicochemical applications.

Abstrakt

Potenzielle Einsatzmöglichkeiten von alternativen Rohstoffen für die Herstellung und Anwendung von anorganischen Polymeren auf Silikatbasis

Diese Dissertation befaßt sich mit der Identifizierung der Probleme, die die praktische Anwendbarkeit von Alkali-aktiviertem Zement (AAC) einschränken, sowie mit deren möglichen Lösungen. Das Ziel dieser Forschung war zum einen die Umwandlung von industriellen Nebenprodukten und Abfallstoffen in Produkte mit höherem Mehrwert und zum anderen die Entwicklung multifunktionaler Schaumstoffe mit kontrollierten Eigenschaften. Bei den Versuchen wurden Proben aus einem CaO-armen und einem CaO-reichen Rohmaterial hergestellt und die Materialstrukturmerkmale der Proben durch XRD-, FT-IR-, SEM-, CT- und TG-Analysen bestimmt.

Bei der Kombination von Hochofenschlacke mit Gummigranulat aus Altreifen bestand das Hauptziel darin, die Festigkeit der Verbundwerkstoffe auf AAC basis durch die Wahl des optimalen Verhältnisses zwischen Gummi und Sand, die Verbesserung der Kompatibilität zwischen der AAC Matrix und den Gummipartikeln und die Verwendung von Faserverstärkungen zu maximieren. Die Auswirkungen der Lagerungsbedingungen, der Probengröße/-form, und der zyklischen Belastung auf die Druckfestigkeit wurden untersucht, und die Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Werten klassischer Bindemittel verglichen. Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß das beste Ergebnis mit der Zugabe von 10 Gew.-% mit Schwefelsäure behandeltem Gummigranulat und 1 Gew.-% Kaolinfaseranteil erzielt wird.

Bei Metakaolin-basierten AAC-Schaumstoffen, die mit dem kombinierten Verfahren Verseifung/Peroxidzerersetzung/Gelierung hergestellt wurden, wurde die Auswirkung der H_2O_2 -Konzentration, der Art und Menge des Stabilisators und des Zusatzes von Schlacke auf die physikalischen Eigenschaften untersucht. Das Ziel war es, multifunktionale AAC-Schäume zu entwickeln, die durch die Optimierung der technologischen Parameter (Wärmebehandlung, Waschen und Brennen) frei von organischen Stoffen und Rissen sind. Die hochfesten, leichten und wenig wärmeleitenden Schaumstoffe können als Wärmedämmstoffe eingesetzt werden, um den Energieverlust von Gebäuden zu verringern. Aufgrund ihrer hohen offenen Porosität und spezifischen Oberfläche können AAC-Schäume als Katalysatorträger in vielen physikalisch-chemischen Anwendungen dienen.

Alkalmazott rövidítések

Magyar rövidítések

(M)K	(meta)kaolin
(Δ)G, (Δ)K	(változó) gumitartalom, (változó) kaolinszál-tartalom
{e ⁻ , h ⁺ } párok	elektron-lyuk párok
AAC	alkáli aktivált cement
AAC G	gumitartalmú, szálerősített AAC kompozit
AAC KG	kénsavval kezelt gumitartalmú, szálerősített AAC kompozit
BS, MA, X, SZ	borostyánkősav, maleinsav-anhidrid, xilol, szuperplasztifikátor
C-(A)-S-H gél	kalcium-(alumínium)-szilikát-hidrát gél
CEM I	CEM I 42,5 N portlandcement
CEM III	CEM III/B 32,5 N-LH/SR klinker-takarékos kohósalakcement
C-S-H gél	kalcium-szilikát-hidrát gél
EPG eljárás	elszappanosítás/peroxidos-bomlás/gélesítés eljárás
me, mu, eu	mosás előtti, mosás utáni és égetés utáni állapot
N, O, NaO	napraforgó étolaj, olívaolaj, nátrium-oleát
N-A-S-H gél	nátrium-alumínium-szilikát-hidrát gél
NM, ZM	nyitott mintatartó, zárt mintatartó
P ₁	látszólagos porozitás
S:H	stabilizálószer:habosítószer arány
SSP	szilikátbázisú szervesetlen polimer
σ _{nyomó}	nyomószilárdság

Angol rövidítések

DP	degree of depolymerisation (depolimerizáció foka/mértéke)
FA	fly ash (pernye)
GDP	gross domestic product (bruttó hazai termék)
(GG)B(F)S	(ground granulated) blast furnace slag (őrölt, granulált kohósalak)
GWP	global warming potential (globális felmelegedési potenciál)
LCA	life cycle assessment (életciklus-értékelés)
NC, RC	normal / rubber concrete (normál, ill. gumitartalmú beton)
(O)PC	(ordinary) Portland cement (normál portlandcement)
RH	relative humidity (relatív páratartalom)
T	temperature (hőmérséklet)

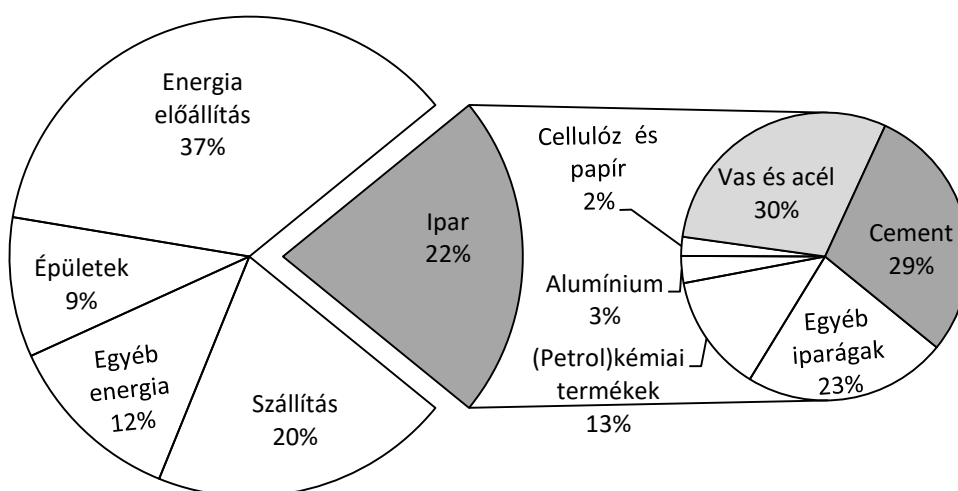
BEVEZETÉS

A fenntartható fejlődés miatt szükséges hatékonyságnövelési kényszer egyre nagyobb kihívások elé állítja az egyes iparágakat. A természeti erőforrások kimerülése, az energiagazdálkodás, a hulladékkezelés és újrahasznosítás elmaradása mellett a mindinkább szigorodó környezetvédelmi előírások betartása is nehézséget okoz. A gazdaság, társadalom és környezet egyensúlya törékeny, a haladás és jólét megőrzése a mértéktelen fogyasztás helyetti előrelátáson múlik. A jelen nemzedékeinek gyakorlati szüksége és egyben morális feladata is, hogy a jövő generációi számára megóvja, élhető állapotban hagyja bolygónkat. Megfelelő tervezéssel a korlátozottan rendelkezésre álló erőforrások kizsákmányolása lassítható, a szennyezés mértéke csökkenthető, az ökoszisztéma összeomlása megakadályozható.

Albert Einstein szavaival élve „nem oldhatjuk meg a problémákat ugyanazzal a gondolkodásmóddal, amellyel megteremtettük azokat”. Ennek okán be kell látnunk, hogy az ipari forradalom óta érvényben lévő lineáris gazdasági modell – bölcsőtől a sírig – manapság már nem állja meg a helyét. A napjainkban sokat hangoztatott körforgásos gazdasági modell – bölcsőtől a bölcsőig – nem csupán a termékek előállítására fókuszál, hanem életciklusuk lejártával azok újrahasznosítására is nagy hangsúlyt fektet. Szerencsés esetben az egyes iparágak a saját maguk által termelt melléktermékeket/hulladékokat vissza tudják forgatni gyártási folyamataikba, viszont akadnak olyanok is, ahol ez nem, vagy csak korlátozottan megoldható (pl. cementgyártás, vasgyártás, gumiipar). A hulladék a hatékonyság hiányának a jele, ezért mindinkább a zöldgazdaság és az ún. zero-waste szemléleteket szem előtt tartva, a hulladéklerakókban való tárolás helyett olyan alternatív felhasználási módokat kell találni, amelyek nagyobb hozzáadott értékű termékek előállítását teszik lehetővé.

Egy másik égető kérdéskör az üvegházhatású gázok, különösen a szén-dioxid koncentrációjának növekedéséből adódó klímaváltozás helyzete. A fosszilis energiahordozók elégetéséből, a vegyi, kohászati és ásványi átalakítási folyamatokból, továbbá a hulladékgazdálkodási tevékenységekből (szennyvízkezelő telepek, hulladéklerakók üzemeltetése) származik a világ CO₂ kibocsátásának $\sim 3/4$ része. Az ipari folyamatok emisszióját az acél-, cement-, műanyag-, papír- és alumíniumtermékek gyártása uralja (1. ábra), amelyeket főként építőipari célokra és az infrastruktúra

kiépítésére használják. Annak belátása mellett, hogy a cement és az abból készített beton, illetve annak vasalással megerősített változata nélkülözhetetlen az emberiség számára, nem elhanyagolható az a tény sem, hogy ez az építőanyag rendkívül megterheli környezetünket. Ha csak a gyártási folyamatot nézzük (kohászati és ásványi átalakítások), akkor a vas és acél, valamint a cement előállítása ~60%-kal járul hozzá a világ ipari CO₂-kibocsátásához. [1]



1. ábra Antropogén szén-dioxid-kibocsátás gazdasági szektorai [2,3]

A világról szerzett ismeretek és a mérnöki elvek ötvözése felfelé viszi civilizációnkat nemcsak átvitt, de akár szó szerinti értelemben is. Korunk technológiai vívmányaival a szárazföldön, vízen és levegőben egyaránt képesek vagyunk létezőket kialakítani. Utóbbira kiváló példa a világ legmagasabb épülete, a Közel-Kelet szimbólumává vált Burj Khalifa, ami 828 m-es magasságával kb. 6x akkora, mint a gízai nagy piramis. Építéséhez 330.000 m³ betont és 39.000 tonna acél betonvasat használtak fel, ami rekordmennyiségnek számít. Tekintve, hogy a monumentális, maradandó alkotás utáni vágy az emberiség ősi ösztöne, nem meglepő, hogy újabb, magasabbnál magasabb épületek tervei (pl. Jeddah Tower, Dubai Creek Tower) láttak már napvilágot. Láthatjuk, hogy a vasbeton szerkezetek iránti igény mindinkább növekszik, így különösen a cementipar gyártási folyamatának karbonsemlegessé tétele elengedhetetlen. A HeidelbergCement Group 2021 júniusában bejelentette azon szándékát, hogy a svédországi Gotland szigetén lévő üzemét 2030-ra a világ első szén-dioxid semleges

cementgyárává alakítja át [4]. Az ambiciózus cél megvalósítása érdekében olyan műszaki megoldásokat kívánnak keresni és alkalmazni, amelyekkel a keletkező CO₂ teljes mennyisége megköthetővé válik, így a szénsemlegesség felé vezető út előfutáraként tekinthetünk a cégcsoportra.

Természetesen a cementgyártáshoz kötődő kutatások során is történtek már olyan előrelépések (pl. klinker-takarékos cementek előállítása), amik a CO₂-kibocsátás visszaszorítására irányulnak, de többek között a kémia törvényszerűségei korlátokat szabnak a fejlesztéseknek. A különböző szén-dioxid-leválasztási és tárolási technológiák alkalmazása jó irány lehet, azonban egyes nézetek szerint igazi áttörést a minimális/zéró kibocsátású alternatív nyersanyagok használata hozhat. Nem véletlen tehát, hogy napjainkban egyre sürgetőbb feladattá válik az olyan kontrollált tulajdonságú anyagok előállítása, amelyek alkalmazásával alternatív utat lehet találni a súlyos globális környezeti problémák kezelésére. Környezetbarátabb anyagok fejlesztéséhez egyaránt ismernünk kell az új, valamint a versenyképes hagyományos kötőanyagrendszerek környezeti hatásait és az előállításukhoz kötődő technológiai folyamatok jellemzőit is.

A szilikátbázisú szervesetlen polimerekre (SSP) a mész és a közönséges portlandcement után harmadik generációs kötőanyagokként tekinthetünk. Ezek az anyagok kiváló mechanikai és kémiai sajátságai miatt, valamint energiahatékony előállítási módjuknak köszönhetően komoly versenytársai a klasszikus kötőanyagoknak az építő-, az autó- és a nukleáris ipar egyes területein. Véleményem szerint ipari hulladékok társításával olyan kompozitok előállítására nyílik lehetőség, amelyek speciális ipari eljárásokban válnak hasznosíthatóvá, például a gumiőrleménnyel adagolt SSP-ek alkalmasak lehetnek a nagyobb berendezések (szivattyúk, elektromos berendezések és motorok, ipari és mezőgazdasági gépek) működése közben fellépő rezgések csillapítására. Könnyített/habosított szerkezeti elemek gyártásával pedig a SSP-ek figyelemreméltó potenciállal rendelkeznek a nagyobb hozzáadott értékű alkalmazásokban (pl. levegő- és szennyvíztisztítás, energia megtakarítás, ózonréteg védelem), messze meghaladva a portlandcement környezetbarát helyettesítésének felhasználását.

I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

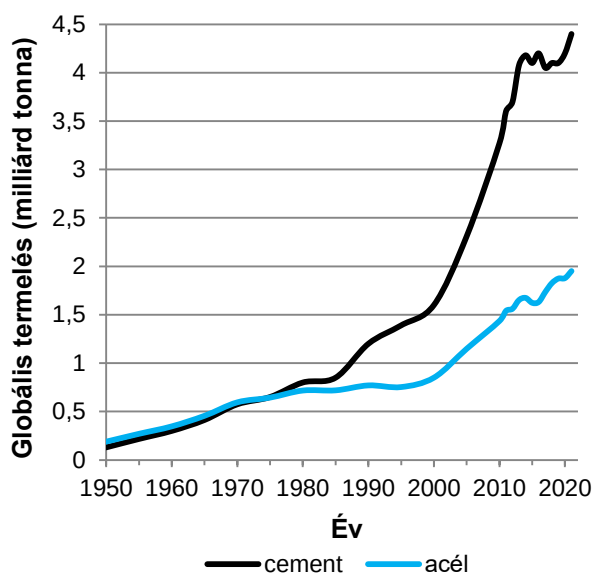
1. Beton – modern korunk alapja és egyben károsítója

A XX. század építőanyagait tekintve elmondható, hogy az a beton évszázada. Ez az anyag, ami forradalmasította a globális épített környezetet, jelenleg víz után ebből használ legtöbbet az emberiség. A betonszerkezetek világszerte kulcsfontosságúak az egyre növekvő népesség lakhatásában, lehetővé teszik a szárazföldi, tengeri és légi közlekedést, támogatják az energiatermelést, az ipart és védelmet biztosítanak. Bár a hidraulikus kötőanyagok alkalmazása nem új keletű tevékenység – hiszen a római cement több évezredes múlttal rendelkezik – az elért betontechnológiai tudást a Római Birodalom bukásával elfeledték és csak a XVIII. század végén, a románcement újbóli feltalálásával (1796 – James Parker) vette kezdetét a beton újkori története.

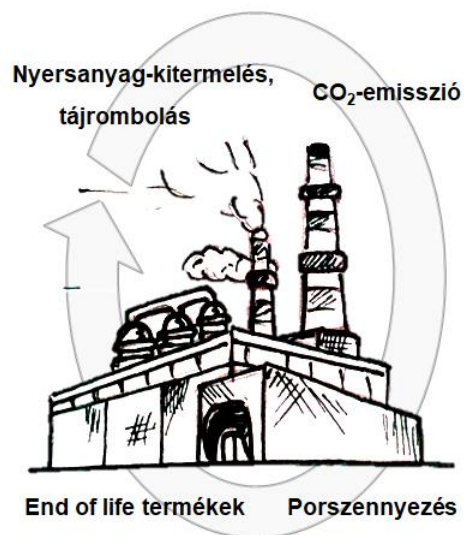
A kötőanyag modern, iparosított formáját – a portlandcementet – Joseph Aspdin 1824-ben szabadalmaztatta egyfajta „mesterséges kő” formájaként Leedsben [5]. Ezt később acélrudakkal vagy hálóval kombinálták, hogy vasbetont hozzanak létre, amelyről a kor mérnökei úgy gondolták, hogy akár 1000 évig is kitartanak majd. Ma már tudjuk azonban, hogy a modern beton sok esetben jóval rövidebb élettartammal bír, mint az egykori Római Birodalom építményei (pl. Pantheon, betonmólók, hullámtörő gátak). A római kori beton és napjaink hidraulikus kötőanyagainak tartósságbeli különbsége régóta fejtörést okozott a tudósoknak. Bár az ősi recept elveszett, a kiindulási komponensek Marcus Vitruvius Pollio római hadmérnök és építész a „De architectura libri decem” című műve nyomán ismertek: vulkáni hamu, égetett mész, vulkanikus kőzetdarabok és tengervíz [6]. Míg az utolsó alkotó a mai értelemben vett beton egyik kriptónitjának számít, addig a római betonnak mind a mai napig kifejezetten jót tesz. Marie Jackson amerikai geológus és csapata [7] bizonyította, hogy az aggregátumként használt vulkanikus kőzetdarabok és a mátrixba beszivárgó tengervíz kémiai reakciója az idő előrehaladtával a stabilitásért felelős alumíniummal helyettesített tobermorit kristályosodásához vezet.

Bár élettartamát tekintve a modern kori beton kevésbé teljesít jól, mint a római kori keverék, az építőipar széles körben alkalmazza. Elterjedését a II. világháború alatt elpusztított városok újjáépítése mellett, a robbanásszerű népességnövekedés és a technológiai fejlődés egyaránt elősegítette. A beton és a vasbeton szerkezeteink előállításához minden esetben használunk cementet. Az 1970-es évek közepéig az éves

cementtermelés megegyezett az acélével, majd onnantól kezdve fokozatosan átvette az uralmat, napjainkra pedig több mint kétszer annyit gyártunk belőle, mint fémes építőipari partneréből (2a ábra). [8,9]



(a)



(b)

2. ábra Acél és cement globális termelése (a) és a cementipar környezeti hatásai (b)

A globális cementtermelés 1950 óta több mint háromszorosára, 1990 óta pedig közel négyszeresére nőtt [10]. Az elmúlt két évtizedben bekövetkezett ugrásszerű emelkedés nagyrészt Kína gyors fejlődésnek köszönhető, ahol napjainkra a cementgyártás csaknem 12-szeresére nőtt, ami a globális kapacitás ~57%-át adja, méltán kiérdemelve ezzel a világ legnagyobb cementgyártója címet [11].

A cement iránti megnövekedett kereslet olyan jelentős negatív környezeti hatásokkal párosul (2b ábra), mint például a gyártás okozta szén-dioxid emisszió, a nyersanyagéhség, valamint az építési és bontási munkák során fellépő porszennyezés (utóbbi növeli a légúti betegségek kialakulásának kockázatát). A cementipar a globális karbonlábnyom 8%-áért felelős, így ha egy államként tekintenénk rá, akkor azt is mondhatnánk, hogy a világ harmadik legnagyobb CO₂-kibocsátója. A beton rendkívül vízigényes építőanyag, a világ ipari vízfogyasztásának csaknem 1/10-e tulajdonítható ennek, ami nem kis mértékben hozzájárul ivó- és öntözővizeink mennyiségének csökkenéséhez [12]. Emellett a beton az adalékanyagok (homok és kavics) legnagyobb felhasználója is; épületgyártáshoz közel 70% (m/m), út/autópálya-építéshez pedig 80-90% (m/m) aggregátum szükséges. A közvetett becslések alapján csak építkezéshez

a világ nagyjából 40-50 milliárd tonna homokot fogyaszt el évente; érzékeltetésképpen ez az adalékmennyiség elegendő lenne egy, az Egyenlítőt körülvevő 27 m magas és 27 m széles fal építéséhez [13].

Láthatjuk, hogy a cementipar jelentős mértékben hozzájárul a globális klímaváltozáshoz, ami mellett tájromboló hatása sem elhanyagolható (mészkőhegyeink, folyómedreink, tengerpartjaink tűnnek el), így mindinkább a támadások keresztútjába kerül. Éppen ezért a beton kisebb környezetterhelést okozó alternatíváinak megtalálása elengedhetetlen. Ígéretes megoldást jelenthetnek az ún. szilikátbázisú szervesetlen polimerek (vagy másképpen alkáli aktivált cementek (AAC), geopolimerek), amik más nyersanyag-bázist igényelnek, valamint eltérő módon képesek kötésre és szilárdulásra, mint az eddig ismert és széles körben használt „klasszikus” kötőanyagok. Az a tény sem elhanyagolható, hogy gyakorlatilag bármilyen porszerű anyag (nem utolsó sorban a környezetet szennyező ipari hulladékok többsége) megfelelő szilárdságú, kívánt alakú testté alakítható ezen új típusú kötőanyagok felhasználásával, valamint bizonyos hulladékok (pl. kohósalak, pernye) eleve nyersanyag-bázisul szolgálhatnak a kötőanyag gyártása során. Bár régebben elterjedt volt a „szervesetlen polimer” kifejezés alkalmazása, manapság már inkább az „alkáli aktivált cement” név az, ami pontosan leírja ezeket az anyagrendszereket, így jelen dolgozat további részében én is ezt használom.

2. Alkáli aktivált cementek történelmi fejlődése, szerkezete

Egyes nézetek szerint az alkáli aktiválás nem új keletű dolog, a technológiát Nabukodonozor, az Újbabiloni Birodalom második legismertebb királyának uralkodása idején (Kr. e. 605-562) is alkalmazták az anyagok látens puccolános tulajdonságainak serkentésére: Ur városának tégláit a káldeusok mészszerű és hamu keverékéből állították elő [14]. Ez egy érdekes felvetés, bizony nem állíthatjuk, hogy az ókor építészeti technikái valóban rendelkeztek ezen eljárásról szükséges ismeretekkel. Azt azonban kijelenthetjük, hogy az alkáli aktivált rendszerek modernkori/közismert története az 1940-es évekhez nyúlik vissza, elsőként Feret volt az, aki salak felhasználásával próbált meg nem cement bázisú kötőanyagot előállítani [15]. Az üveges állapotú kohósalak alkáli aktiválásának tanulmányozása hosszú múlttal rendelkezik a volt Szovjetunióban, Skandináviában és Kelet-Európában, amelyekre jó példák a Trief- és F-cementek, valamint a Pyrament márkanéven forgalmazott alkáli aktivált kevert cementek is [14]. Az első nagyobb áttörést az 1950-es évek végén Viktor Glukhovszky érte el az alkáli cementek elméleti

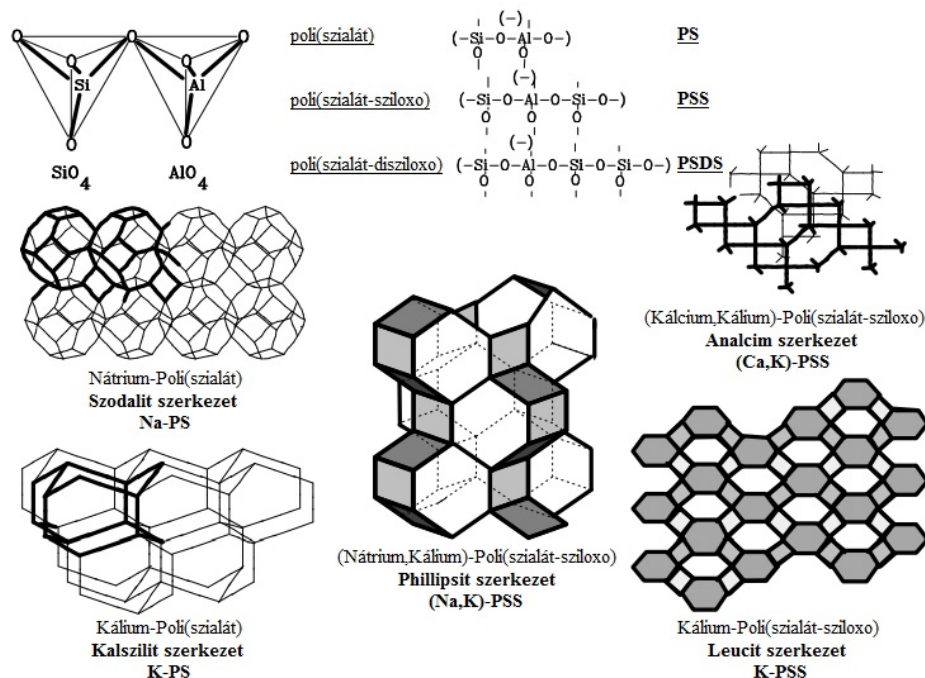
alapjainak lefektetésével. Tanulmányában párhuzamot vont az egyes vulkáni kőzetek zeolitokká alakulásának geológiai folyamata és az üledékes kőzetek kis hőmérsékleten és nyomáson történő kialakulása között, ami modellezhetővé teszi a kalcium-szilikát hidrát (CSH) és alumino-szilikát fázisokat tartalmazó kötőanyagrendszereket. Az AAC-ek szerkezete és tulajdonságai széles tartományban változtathatók a fázisösszetételükben jelenlévő alumino-szilikát ásványok irányított lúgos szintézise révén. A Glukhovsky által előállított lúgos alumino-szilikát kötőanyagrendszerek voltak az első „valódi” alternatívái a cementbázisú kötőanyagoknak [16].

Az AAC-ek pontos leírása Joseph Davidovits nevéhez fűződik, aki ezen anyagrendszerek szerkezetét vizsgálta [15]. Kutatásaiban az alkáli aktiválás során létrejött háromdimenziós alumino-szilikát szerkezeteket geopolimereknek nevezte és rávilágított arra, hogy olcsón előállíthatók, amennyiben a természetben is előforduló alumino-szilikátokat alkálifém-szilikát/hidroxid oldatokkal [17,18] reagáltatjuk. Az erősen lúgos körülmények mellett lejátszódó exoterm reakció légköri nyomáson és 100 °C alatti hőmérsékleten megy végbe [19]. A geopolimerizáció mechanizmusa sok hasonlóságot mutat a zeolitok szintézisével, bár a képződött reakciótermékek eltérő összetételűek és szerkezetűek. A geopolimerek amorf, vagy félig kristályos háromdimenziós polimerek, az ún. szialát hálózatukban SiO_4 és AlO_4 tetraéderek felváltva kapcsolódnak hídállású oxigéneknek keresztül, a Si^{4+} és Al^{3+} ionok cseréjéből adódó pozitív töltéshiányt pedig alkáli kationok (pl. Na^+ , K^+ és Ca^{2+}) egyenlítik ki [20]. A képződő reakciótermékek a poli(szialát)ok, amelyek lánc, illetve némely esetben gyűrűs polimerek, empirikus képletük a következő:



ahol M az alkáli ion (általában Na^+ vagy K^+); z értéke 1, 2 vagy 3; n pedig a polimerizációs fok.

Amint a 3. ábrán látható, a Si/Al aránytól és az alkáli kationok típusától függően különböző típusú poli(szialát)ok létrehozására nyílik lehetőség [20].



3. ábra Poli(szialát) struktúrák és az abból felépülő geopolimer szerkezetek [20]

Az AAC kötőanyagrendszereket az elsődleges kiindulási anyagok kémiai összetételétől függően a tanulmányok döntő többsége két nagy csoportba sorolja, az egyik a CaO szegény, a másik pedig a CaO gazdag rendszeré. Krivenko munkássága nyomán Roy a két osztályt a $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ és a $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ formulákkal jelölte [14], az előbbi végtermékei az alkáli zeolit típusú ásványok, míg az utóbbié az alkáli-alkáliföldfém-zeolitok, valamint a kalcium-hidroszilikátok és -karbonátok. Palomo és munkatársai az alkáli vegyület és a kiindulási anyag reaktív komponensei közti reakció alapján osztották két csoportra az alkáli aktivált kötőanyagrendszereket [21]. Míg az első esetben a Si- és Ca- (pl. kohósalak), addig a második modellben a Si- és Al- (pl. metakaolin vagy F osztályú pernye) tartalom lép reakcióba az alkáli vegyülettel. Ennek megfelelően az előbbi folyamat fő reakcióterméke a C-(A)-S-H gél (kalcium-(alumínium)-szilikát-hidrát), utóbbié pedig egy a zeolitokéhoz hasonló, de amorf polimer szerkezet (Davidovits geopolimerei) [20].

3. Alkáli aktivált cementek környezeti hatása

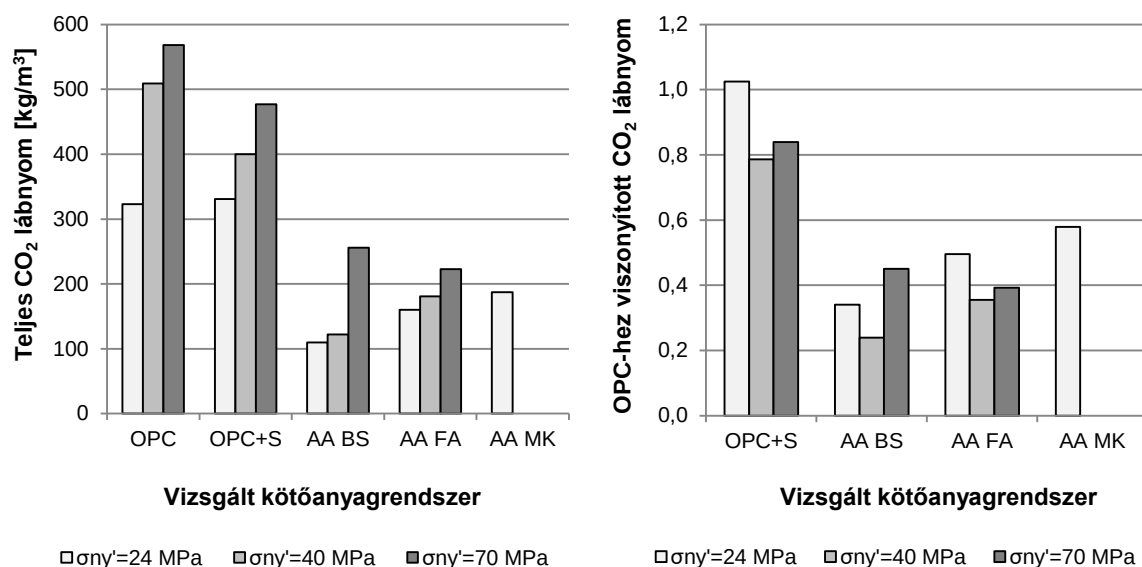
3.1. Karbonlábnym

Az AAC-ek előállításához leggyakrabban használt szilárd nyersanyag a metakaolin [22,23], az őrlött granulált kohósalak [24,25], valamint a szén elégetéséből származó pernye [19,26], bár számos más puccolános [27-31] és kalcinált anyag [32,33] esetén

szintén kimutatták az alkáli aktiválásra való fogékonyságot. Ezen anyagok alkalmazása során a CO₂-emisszió jóval kisebb, mint a normál portlandcementnél (OPC). Cementgyártáskor CaCO₃-ot kalcinálnak, amely folyamat során 44% CO₂ szabadul fel. Emellé társul még az üzemanyag felhasználásból és a villamos energia előállításához szükséges fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből származó CO₂ kibocsátás is [34]. Bár az AAC-ek előállításához nem használnak mészkövet, a szükséges alkáli aktiváló oldatok termelése is CO₂ kibocsátással jár, a becslések szerint azonban ennek mértéke a cementgyártás CO₂ kibocsátásának mindössze a 20%-a [35].

Az AAC-ek alkalmazása különösen hatékony a CO₂-kibocsátás csökkentésére, ha azokban olyan ipari melléktermékeket és hulladékanyagokat hasznosítunk (pl. kohósalak és pernye), amelyek nem igényelnek különösebb előkezelést vagy kalcinálást [36]. Weil és munkatársai pernye alapú AAC és OPC kötőanyagok összehasonlításával végzett életciklus-értékelése (LCA) alapján elmondható, hogy bár a két rendszer közel azonos erőforrás-kimerülési potenciállal és kumulatív energiaigénnyel rendelkezik, az AAC globális felmelegedési potenciálja (GWP) ~70%-kal kisebb, mint az OPC-é [37]. Egy későbbi LCA vizsgálat is megerősíti azt, hogy az AAC-ek nagy lehetőséget rejtenek magukban a cementgyártás éghajlat változási hatásainak csökkentése szempontjából. Amennyiben jellemzően a felhasználás helyének közvetlen közelében lévő nyersanyagokból dolgozunk, úgy a becslések szerint 44-64%-kal kevesebb szén-dioxidot bocsátunk ki az OPC-hez képest [38].

Yang és munkatársai átfogó kutatást végeztek tisztán OPC, OPC + cement kiegészítő anyagok (OPC + S, ahol S = kohósalak és pernye), kohósalak (BS), pernye (FA) és metakaolin (MK) felhasználásával készült próbatestek gyártási folyamatának elemzésére, a teljes CO₂ kibocsátást tekintve. Kísérleteik során megállapították, hogy minél nagyobb az elért nyomószilárdsági érték, annál nagyobb mértékű lesz a CO₂ kibocsátás (4a ábra) [39]. Minden tervezett nyomószilárdsági értéknél (σ_{ny} = 24, 40, 70 MPa) az OPC alapú kötőanyagok rendelkeznek a legnagyobb karbonlábnommal. Ugyan az emisszió mértéke cement kiegészítő anyagok alkalmazásával némileg csökkenthető (~20%-kal), nagyobb áttörést azonban alkáli aktivált cementek alkalmazásával lehet elérni: a csökkenés ~55-75%-os a kiindulási anyagok és aktiválószer típusától, koncentrációjától és adagolásától függően (4b ábra).



(a) **(b)**
4. ábra „Klasszikus” és alkáli aktivált kötőanyagrendszerek CO₂ lábnyoma:

(a) teljes és (b) OPC-hez viszonyított [39]

3.2. Hulladékhasznosítás

Az olcsóbb és szélesebb körben elérhető kiindulási anyagok iránti kereslet és a teljes életciklus-tervezés régóta a fenntarthatóság és a környezetbarátabb szerkezetek elsődleges motivációja az építőipari és építőanyag-üzletágban. Az ilyen erőfeszítéseket azonban hátráltatta az anyagellátás folytonosságának elmaradása, hiszen dinamikus világunkban egy új anyag megjelenése gyakran egyenlő a másik anyag hiányával. Míg az építőiparban paradigmaváltás tapasztalható a cement kiegészítő anyagok, például a szénpernye elérhetősége terén, a globális környezeti problémákkal küzdő világunkban kritikus fontosságú, hogy olyan új nyersanyagforrásokat keressünk, amelyekkel a körforgásos gazdaság és a zero-waste szemlélet megvalósítható. [40]

Az AAC-ek tanulmányozása során számos kérdés merül fel főként a gazdasági szempontok elemzésekor, ezért a kutatások jelentős része a speciális kiindulási anyagok felhasználási lehetőségeinek irányába mozdul el. Természetesen ezeknél a kötőanyagrendszereknél is cél a minél olcsóbb, lehetőleg hulladéknak tekinthető anyagok felhasználása, mint pl. gumi-, téglá-, beton-, üveg-, gázbeton őrlemény [29-31,41,42]. Az egyes iparágak hatalmas léptékű fejlődésével az ipari hulladékok és melléktermékek mennyisége évről évre nő, amelyek hasznosítása még ma is megoldatlan kérdés. Az AAC-ek egyik nagy előnye, hogy azokban nemcsak mátrixként

[19,23,29] alkalmazhatunk hulladékokat, hanem töltőanyagként, adalékanyagként is [30,31,41,42]. Az így kapott kompozitok nem csupán az egyébként lerakóba kerülő hulladékokat képesek hasznosítani, hanem életciklusuk lejártával önmaguk is a körforgásos gazdasági modell szerves részét képezhetik.

3.3. Tartósság

Bár az ipari hulladékok hasznosítása és a szén-dioxid kibocsátás csökkentése nagyon fontos kérdéskör, az AAC-ek vizsgálatakor figyelembe kell venni az OPC betonokra előírt minőségi követelményeket. Ezt szem előtt tartva az agresszív környezetnek kitett beton tartóssága döntő kérdéssé vált a terepi alkalmazásokban a betonszerkezetek karbantartásmentes és hosszú élettartama iránti növekvő igény miatt, amely az AAC-ek kereskedelmi forgalomba hozatalának egyik legjelentősebb aspektusa is. A kötőanyagok tartósságának vizsgálata létfontosságú kérdés és jelenleg egyre sürgetőbb az erre vonatkozó igény is, hiszen a már megépített beton elemek elkerülhetetlen degradálódási szakaszon mennek keresztül [43]. Azt már régóta tudjuk, hogy a vasbeton szerkezetek tartóssága különböző korrozív környezetekkel szemben gyenge. A korrózió világszerte hatalmas pénzügyi veszteségeket okoz minden évben, a számítások szerint 2015-ben a vonatkozó költség 2,5 billió dollár volt, ami a globális GDP több mint 3%-a abban az évben [44]. Az Egyesült Államokban a vasbeton szerkezetek korróziója az éves veszteség 50%-át (csaknem 28 milliárd dollárt) teszi ki [45]. A kínai tengerparti területeken a 7–25 éve karbantartott hidak körülbelül 89%-ánál megfigyelhető az acélrudak korróziója.

Nem meglepő tehát, hogy bármilyen új kötőanyagrendszerek, így az AAC-ek vizsgálata során is fontos kérdés, hogy mennyire tartósak, az idő előrehaladtával megtartják-e jó tulajdonságaikat. A témában folytatott kiterjedt kutatások egyetértenek abban, hogy az AAC-ek képesek megőrizni tulajdonságaikat agresszív környezetnek való kitettség időtartama alatt. Az AAC-ek tartósságával kapcsolatos tanulmányok főként a karbonát-, a savas korrózió-, a szulfát-, a hő- és a kloridállóságra összpontosítanak. Az 1. táblázat az AAC és az OPC betonok közötti általános károsodási mechanizmus összehasonlítását ismerteti különböző környezetekben. [46]

1. táblázat Az AAC és az OPC betonok tönkremeneteli mechanizmusai

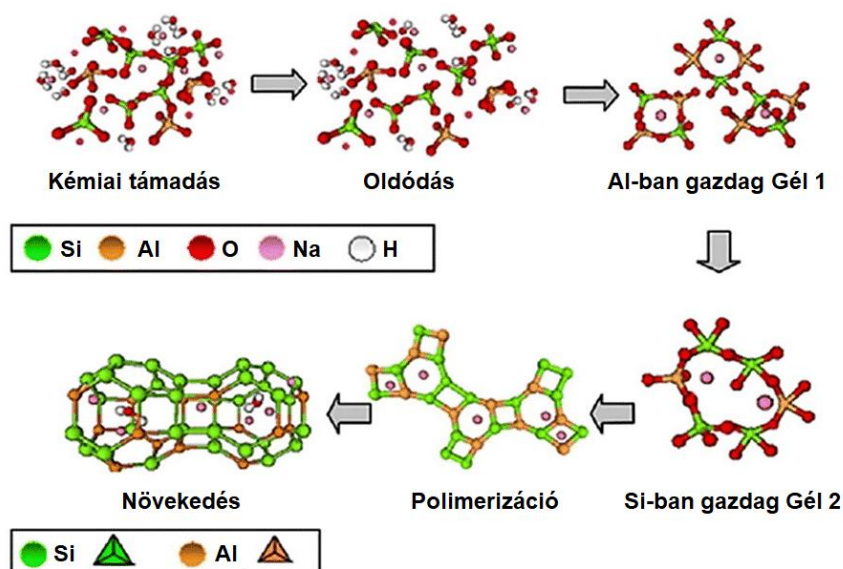
Tartóssági kategóriák	AAC beton	OPC beton
Karbonátállóság	A pórusokban lévő lúgtartalom reakcióba lép a környezet szén-dioxid és víz tartalmával, ami bikarbonát és karbonát képződéséhez/a pórusoldat átalakulásához vezet.	A szén-dioxid behatol a betonba, ahol a cement hidratációs termékekkel reakcióba lépve (kalcium-hidroxid, kalcium-szilikát-hidrátok stb.) kalcium-karbonátot képez.
Savas korrózióállóság	Az alumino-szilikát polimerek depolimerizációjával és a kovasav savas oldatban történő felszabadulásával a Si-O-Si és Si-O-Al kötések felszakadnak, majd repedések keletkeznek, vagy zeolitok kristályosodása indul meg.	A kalcium-hidroxid, kalcium-szilikát-hidrátok C-S-H és N-A-S-H gél tartalma savas oldatban mésztelenítődik, így a Ca/Si arány csökken, majd a szabad kalcium gipszet és ettringitet képez.
Szulfátállóság	A szulfátos, karbonátos oldatba vándorolt alkáliák reakcióba lépnek az alkáli aktiváló oldattal főként a felszín alatti területeken, így ettringit képződése jön létre.	A szulfátionok a hidratált kalcium-alumináttal és kalcium-hidroxiddal reagálva ettringitet és gipszet képeznek. MgSO_4 oldattal történő kezelés esetén a szulfát-korrózió a C-S-H-t magnézium-szilikát-hidrátta bontja.
Hőállóság	Magas hőmérsékleten néhány új fázis (nefelin és gehlenit stb.) képződik. Ezután az alkáli ionok (Na^+) kivándorolnak a rendszerből, és a gélek szerkezete dehidratálódik.	A cement hidratációs termékek (C-S-H gél, portlandit) magas hőmérsékleten dehidratálódnak és elbomlanak.
Klorid rezisztencia/ Klórállóság	Az AAC és az OPC klórállósági mechanizmusa hasonló. A kloridionok önmaguktól/külső hatásra diffúzióval, kapilláris abszorpcióval, infiltrációval és elektrokémiai migrációval a betonba kerülnek, ami az acélrudak korrózióját okozza. Ekkor a korróziós termékek stimulálása belső feszültségeket képezhet az acél körül, ami további repedéseket és elválásokat eredményezhet.	

Láthatjuk, hogy cementkötésű anyagok kémiai eróziója bonyolult folyamat. A tanulmány adatait tekintve elmondható, hogy az AAC-ek tartóssága agresszív környezetekben jobb, mint az OPC alapú betonoké. Savakkal, szulfát-, valamint kloridionokkal szemben enyhén degradálódnak és csak kisebb szilárdság-vesztést szenvednek, továbbá magas hőmérsékletnek kitéve kisebb a tönkremenetel mértéke, mint klasszikus kötőanyag társaik esetén. Azonban az AAC-ek karbonátállósága a

reakciótermékek (C-A-S-H, illetve N-A-S-H gél) sérülékenysége miatt rosszabb, mint az OPC betonoké. Az AAC-ek károsodását a kialakult gél összetételének és szerkezetének megváltozása okozza, amit döntően befolyásol a kiindulási anyagok minősége, főként azok kalcium tartalma. A CaO gazdag alkáli aktivált rendszerek eróziós mechanizmusa hasonló az OPC alapú rendszerekéhez, ami a kialakuló hidratációs termékek hasonlóságának köszönhető. Azonban a CaO szegény AAC-ek esetén agresszív környezetben a károsító oldat és a szilárd szerkezet között lejátszódó ioncsere okozza a károsodást. A tartóssági kérdés szempontjából fontos tehát az alumino-szilikát források megfelelő megválasztása.

4. Alkáli aktivált cementek főbb kiindulási anyagai

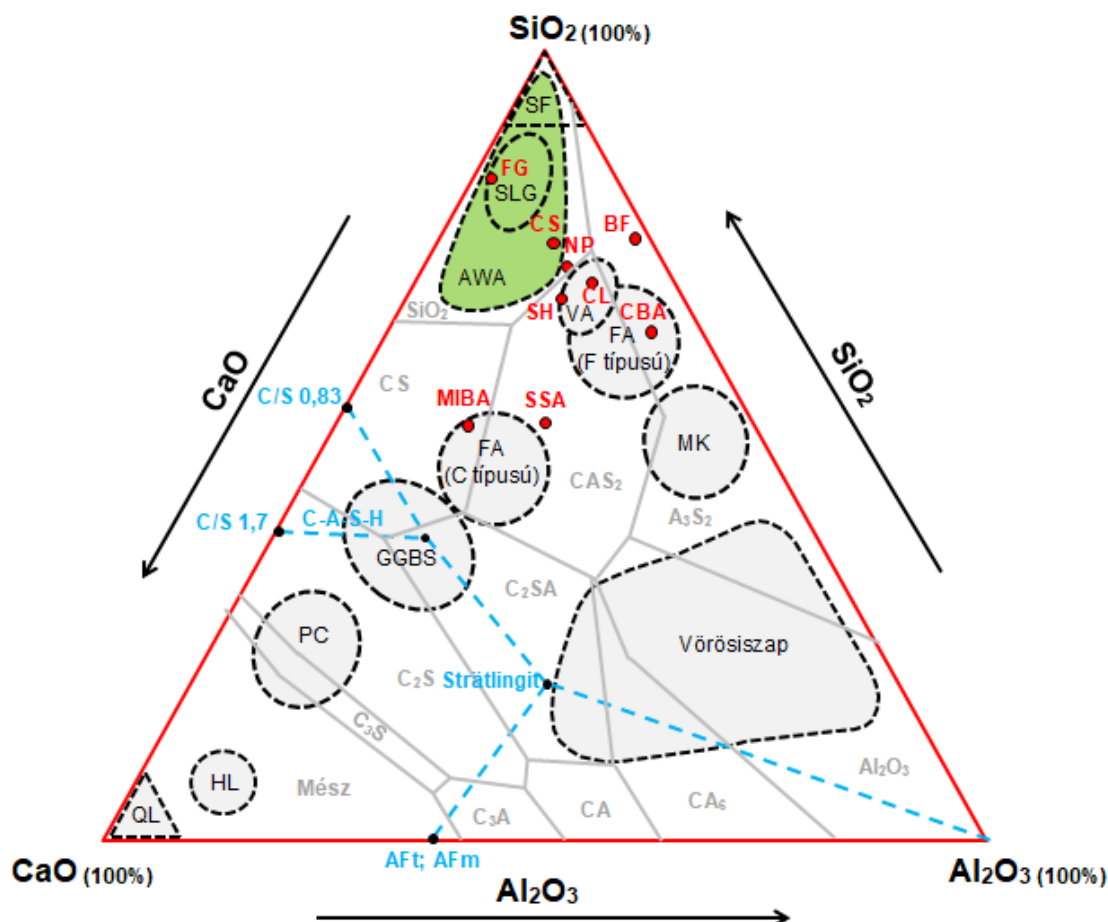
Az AAC-ek előállításához szükséges alumino-szilikát források a portlandcementtel ellentétben nem, vagy csak nagyon lassan lépnek reakcióba vízzel. Azonban ezek a jelentős amorf fázis tartalommal rendelkező anyagok lúgos közeggel érintkezve hidrolizálnak és kondenzálódnak (5. ábra), ezáltal olyan szervesetlen polimerek képződését teszik lehetővé, amelyek jelentős teherbíró képességgel rendelkeznek.



5. ábra Alkáli aktiválási folyamat grafikus ábrázolása [47]

Ilyen értelemben a kiindulási anyagok kémiai összetétele és szemcsemérete kritikus szerepet játszik az alkáli aktiválási reakcióban, mivel ezek befolyásolják a monomerek (szilikátok és aluminátok) oldódási sebességét [48]. Az alumino-szilikát források 3 fő alkotóját véve (SiO_2 , Al_2O_3 és CaO) készíthető egy olyan háromösszetevős fázisdiagram (6. ábra), amely segítségével összehasonlíthatóvá válnak az egyes

kötőanyagok. A leggyakrabban használt kis költségű, nagy mennyiségben rendelkezésre álló természetes anyagok és hulladékok komplex összesítése Brito és Kurda munkájának köszönhető, akik 81 publikáció eredményeit vették figyelembe [49].



6. ábra A különböző kötőanyagok $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ háromösszetevős fázisdiagramja (Aft: ettringit, AFm: monoszulfát, AWA: mezőgazdasági hulladékok (pl. biomassza pernye, rizshéj-, pálmaolaj-, kukoricacsuhé-, cukornádzsák-, szalma-, fahamu), BF: bontási téglá, CBA: fenékhamu, CL: agyag, CS: réz salak, FA: pernye, FG: síkűveg, GGBS: kohósalak, HL: hidraulikus mész, MIBA: települési szilárdhulladék-égető fenékhamu, NP: természetes puccolán, PC: portlandcement, QL: oltott mész, SF: szilícium-dioxid füst, SH: agyagpala, SLG: mésznátron üveg, SSA: szennyvíziszap hamu, VA: vulkáni hamu) [49]

A rendelkezésre álló adatok alapján megállapítható, hogy az ipari és mezőgazdasági hulladékok kémiai összetétele jelentősen eltér egymástól, így a felhasznált anyagok típusával és forrásával az előállított kötőanyagok tulajdonságai befolyásolhatók.

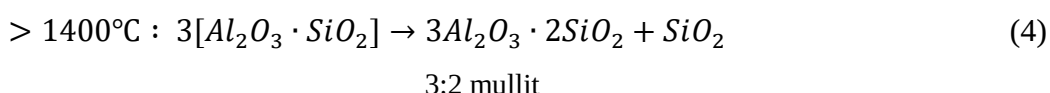
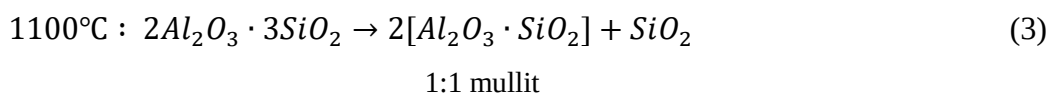
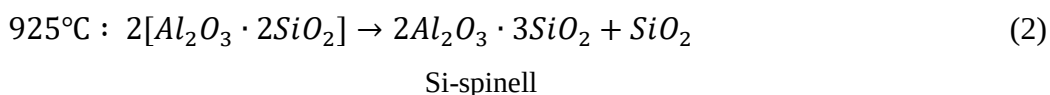
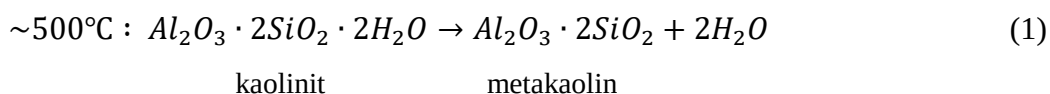
Az AAC-eket – ahogyan a 3. fejezetben már említettem – az alumino-szilikát források kémiai összetételétől függően 2 nagy csoportra lehet osztani. Az AAC-ekről és betonokról szóló első könyv (Shi és mtsai) [50] részleteiben mutatja be a két legelterjedtebb modellhez tartozó kiindulási anyagok tulajdonságait. Később Provis és Deventer [51] is összefoglalta a legfontosabb nyersanyagok jellemzőit új könyvében. Bár a látens hidraulikus anyagok köre rendkívül széles, ahogy az a 6. ábrán is látható, valamennyi ismertetésére nincs lehetőség. Kísérleti munkám során a CaO szegény rendszer képviselőjeként metakaolinnal, míg a CaO gazdag komponensként kohósalakkal dolgoztam, így a továbbiakban ezen két anyagrendszerre vonatkozó szakirodalmat mutatom be.

4.1. Metakaolin (MK)

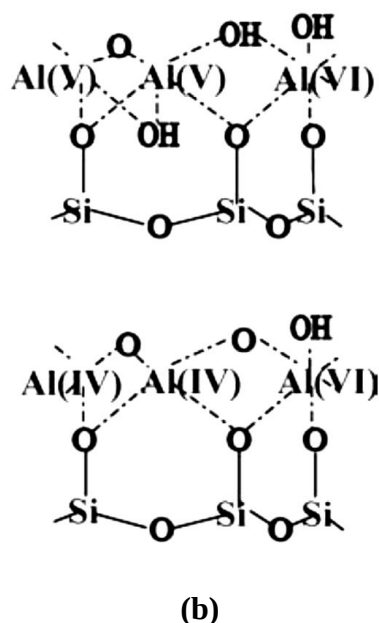
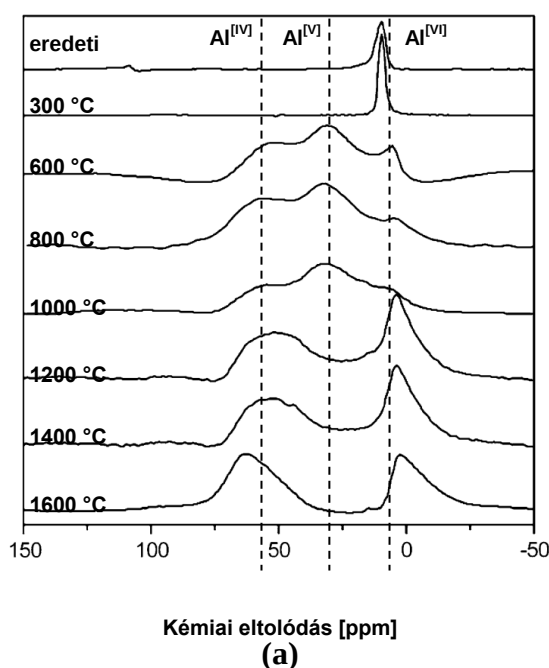
Az elmúlt néhány évtizedben a nyers és kalcinált agyagok, különösen a metakaolin az AAC technológia jelentős részévé váltak. A MK az 1990-es évek közepe óta kapható kereskedelmi forgalomban, és a közelmúltban felfedezett cement kiegészítő anyagok egyike, amely megfelel az ASTM C 618, N osztályú puccolán specifikációinak. A metakaolin abban különbözik más cement kiegészítő anyagoktól (pl. pernye, szilikapor, salak), hogy nem ipari folyamatok mellékterméke, hanem meghatározott célra, gondosan ellenőrzött körülmények között gyártják. Ez lehetővé teszi a MK gyártási folyamatának optimalizálását, biztosítva az egyenletes minőségű puccolános anyag előállítását. A metakaolint a kaolinit - az egyik legnagyobb mennyiségben előforduló természetes agyagásvány - hőkezelésével nyerik (550-900 °C, 1-12 órás hőntartás), amelynek hatására végbemegy az oktaéderes Al-tartalmú rétegen erősen kötött hidroxil-ionok dehidroxilációja. Az alumínium-oxid és a szilícium-dioxid rétegek között kialakuló rendezetlenség egy nagyon reaktív, amorf, puccolános és látens hidraulikus reakcióképes anyagot eredményez, amely alkalmas például cementipari felhasználásra. A MK első dokumentált alkalmazása 1962-ben volt, amikor cement kiegészítő anyagként alkalmazták a braziliai Jupia-gátban használt betonban. [52]

Brindley és Nakahira [53] a kaolinit kalcinálása során bekövetkező fázis-átalakulásokat vizsgálták, amelyek során a MK 500 °C-on alakult ki, majd 925 °C-on átalakult Si-spinellé. Amennyiben a hőmérsékletet 1400 °C fölé emelték, úgy mullit képződött. Itt meg kell jegyezni, hogy mind a Si-spinell, mind pedig a mullit alacsony aktivitással bír, így azok képződése nem előnyös az AAC-ekben történő felhasználás

szempontjából. A teljes dehidroxilezési reakció az (1)-(4) egyenletek segítségével követhető nyomon:

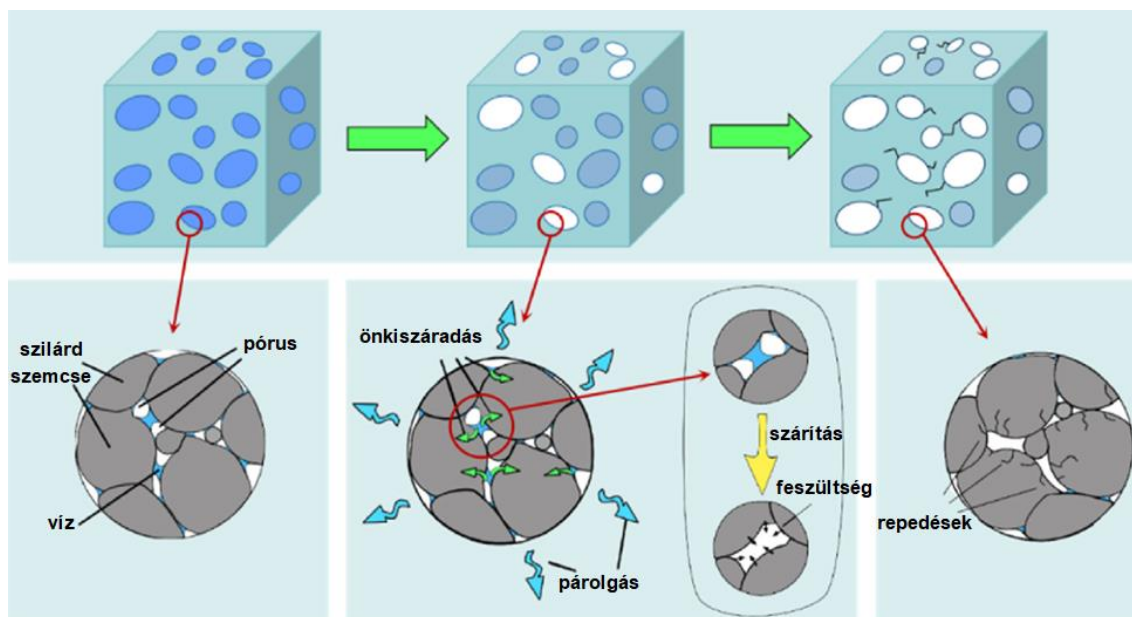


A MK megőrzi a kaolinit eredeti réteges szerkezetét még a hőkezelési eljárást követően is, azonban a rétegszerkezet nyitottabbá válik. Ezenkívül a hőkezelés tönkreteszi a kaolinit oktaéderes rétegét, és olyan atomi elrendeződést okoz, amely a hatos koordinációjú Al-ionokat ($\text{Al}^{[\text{VI}]}$) ötös- ($\text{Al}^{[\text{V}]}$) és négyes koordinációjú Al-ionokká ($\text{Al}^{[\text{IV}]}$) alakítja. A 4-es és 5-ös koordinációjú Al-ionok mennyisége egyben a metakaolin reaktivitását tükrözi [54]. A hőkezelés hatására bekövetkező koordinációs változás szilárd fázisú ^{27}Al MAS NMR spektrumok felvételével nyomon követhető (7. ábra). Kísérleti munkám során ezt a tényt saját mérési eredményeimmel igazoltam.



7. ábra A dehidroxilezési reakció során bekövetkező $\text{Al}^{[\text{VI}]} \rightarrow \text{Al}^{[\text{IV}]}$, $\text{Al}^{[\text{V}]}$ átalakulás
(a) MAS NMR spektruma és (b) sematikus ábrázolása [55,56]

A megszilárdult MK-alapú AAC-ek előnyei közt említhetők a jó termikus [57,58], kémiai [59] és/vagy mechanikai tulajdonságaik [60]. Az AAC-ek tulajdonságai kedveznek építőanyagként, hulladék beágyazó mátrixként és szerkezetek tűzvédelméért [61] felelős elemekként történő alkalmazásuknak. Bár nagyon nagyszámú irodalom taglalja a MK alapú AAC kedvező tulajdonságait és alkalmazási lehetőségeit, jelen dolgozat szempontjából ezek az információk kevésbé relevánsak. Sokkal fontosabbak azok a tényezők, amik – az előnyök ellenére – a MK alapú szervesetlen polimerek használatát korlátozzák. Fő hátrányként a MK részecskék lemezes alakjához és nagy fajlagos felületéhez párosuló extrém vízigényt, továbbá az ebből fakadó száradási zsugorodás és repedezettségi hajlam problémáját emelném ki. A portlandcementtől eltérően a víz nem épül be közvetlenül az AAC-ek gél szerkezetébe, azonban elengedhetetlen az aktiválási reakció során (feloldja a szilárd részecskéket és hidrolizálja az Al^{3+} és Si^{4+} ionokat). (Itt jegyezném meg, hogy az OPC és az AAC betonok víz-cement, vagy víz-kötőanyag (v/c) tényezője nem egyezik meg egymással: míg előbbi esetén 0,45-ös v/c tényezőt szokás alkalmazni, addig utóbbinál ettől kisebb, akár 0,15-ös v/c tényező is elegendő.) A kémiailag nem kötött vagy más néven szabad víz egyszerűen elpárologhat a nyílt makropórusos hálózathoz anélkül, hogy feszültség ébredne a mikropórusokban. Azonban a szabad víz távozását követően a mikropórusok hálózathoz nedves és száraz területei között kapilláris nyomás lép fel, ami a minták kiterjedt zsugorodási repedését eredményezi (8. ábra). [62,63]



8. ábra Száradás közben bekövetkező zsugorodás károsító hatása [64]

Repedésmentes próbatestek előállításához elengedhetetlen a megfelelő víztartalom biztosítása, aminek meghatározása erősen függ az alkalmazott kísérleti paraméterektől (pl. Si/Al arány, aktiváló oldat Na tartalma, hőkezelési körülmények). Az alkáli aktiválási folyamatban résztvevő víz mennyiségével mind a kötési, mind pedig a szilárdulási folyamat egyes szakaszainak (oldódás, hidrolízis, polikondenzáció) sebessége és ezáltal a végtermék tulajdonságai is befolyásolhatók. A száradási zsugorodás mérséklésére és a repedések kialakulásának megakadályozására tett kísérletek (a kapilláris nyomás minimalizálása érdekében) a pórusszerkezet módosítására, valamint a hőkezelés során bekövetkező vízvesztesség szabályozására összpontosítanak. [65]

A MK más alumino-szilikát forrással történő részleges helyettesítése szintén csökkentheti a próbatestek zsugorodásra és repedésre való hajlamát. Samson és munkatársai [66] a MK salakkal történő részleges helyettesítése során azt tapasztalták, hogy a zsugorodás mértéke mérsékelhető, a szilárdsági értékek pedig növelhetők mindaddig, amíg a salak-tartalom nem haladja meg a MK mennyiségét. Ebben az esetben a salak szemcsék kvázi szilárd aggregátumként működhetnek, ami által képesek a tömegvesztés okozta erős zsugorodás csökkentésére. Zhan és szerzőtársai tanulmányukban [667] megerősítették, hogy salak-tartalom 0-ról 50% (m/m)-ra (a MK tömegére vonatkoztatva) történő növelésével a MK alapú kötőanyagok szilárdsága növelhető, azonban ez egyben a száradási zsugorodás mértékének növekedését is okozza. A szakirodalomban közölt eredmények különbözősége miatt nehéz egységes szemléletet kialakítani ebben a kérdésben. Az kétségtelen tény, hogy a MK alapú AAC-ek jelentős száradási zsugorodása magában hordozza a repedések kialakulásának, illetve nagymértékű terjedésének kockázatát, ami hatással lehet a kötőanyag tartósságára és mechanikai tulajdonságaira. Ilyen értelemben ezen rendszerek zsugorodási viselkedése az egyik legnagyobb probléma, amellyel a gyakorlati alkalmazások során szembesülni kell, így kiterjedt kutatásuk elengedhetetlen.

Jelen dolgozat egyik fontos célja, hogy ezen problémára megoldást kínáljon.

4.2. Kohósalak (GGBFS)

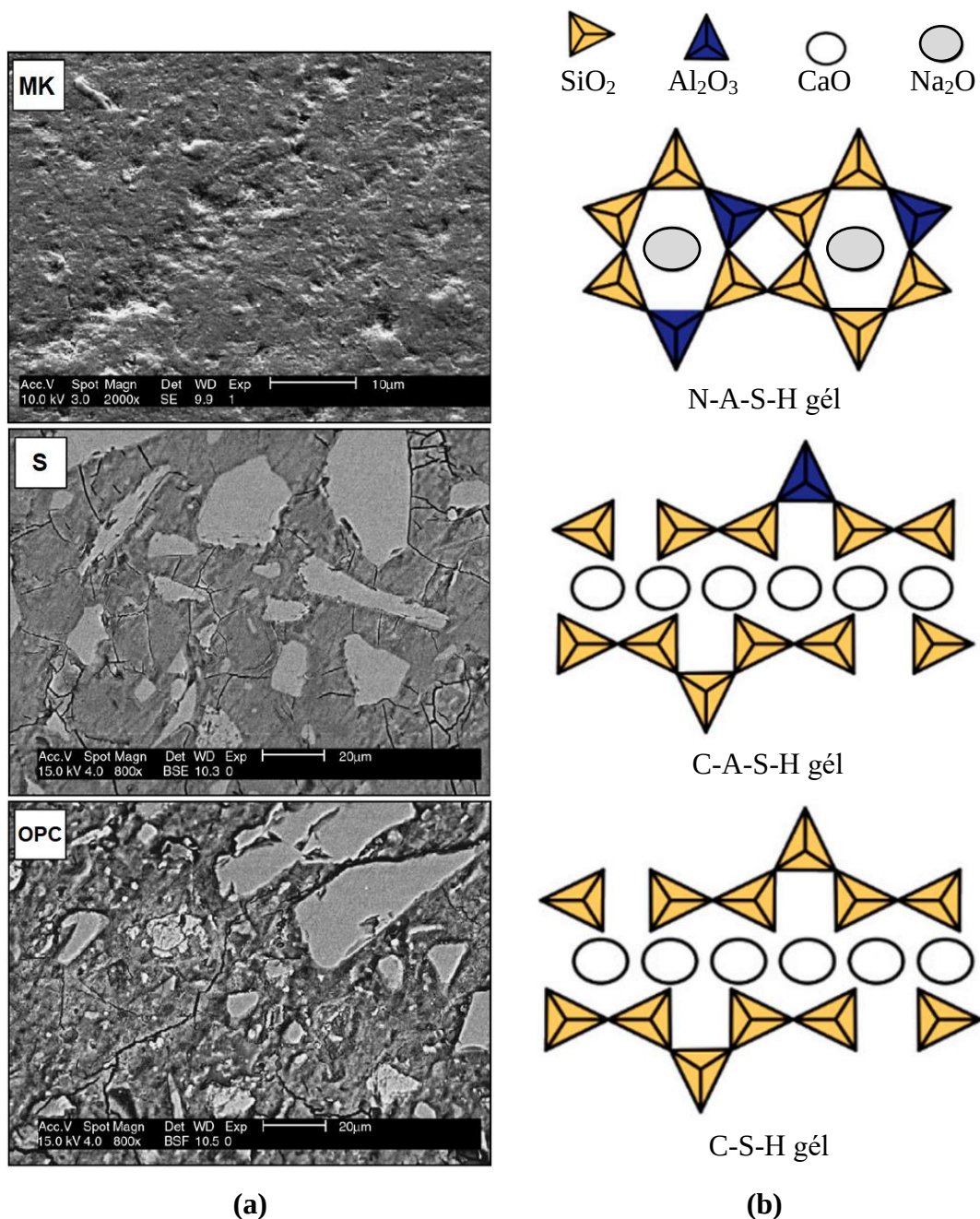
A természetes alumino-szilikát alapú kötőanyagokat alkalmazó iparágaknak szembe kell nézniük az elérhető források csökkenésével, illetve lehetséges kimerülésével, emiatt a kutatások mindinkább az alternatív anyagok, elsősorban az ipari hulladékok vagy melléktermékek felhasználási módjainak feltárása felé terelődnek [68].

Például az ipari salak is ilyen melléktermék, amely az ércek kohászati feldolgozása során marad vissza/keletkezik. Az egyik legnagyobb felhasználója a cementipar. A fenntarthatóbb cementgyártás érdekében a cement klinker egy részét őrlött granulált kohósalakkal (ólom-, réz-, nikkel-, de főként vaskohászati salakkal) helyettesíthetik. Ez az anyag nagy sűrűsége, reakciókészsége és/vagy puccolánossága miatt cement kiegészítő anyagként alkalmas fagyálló, kopásálló, vízzáró, valamint sugárvédő beton gyártására is (ld. kohósalak-portlandcement és kohósalakcement MSZ EN 197-1) [49]. Az őrlött granulált nagyolvasztó salak (a vas- és acélgyártás mellékterméke) azonban kémiai összetétele és rejtett hidraulikus sajátosságai miatt AAC-ek alapanyaga is lehet [15]. A salakok ezen fajtája a vasérc nyersvassá történő redukálása során keletkezik az érc és a kohászati koks szennyeződéseiből (szilikátok, karbonátok és/vagy alumínátok), kémiai összetételét a salakképzők (pl. mészkő, dolomit) határozzák meg. Az olvadt salak nemfémes olvadék formájában úszik az olvadt vas tetején, a két fázis egymástól könnyen elválasztható. A salak előnyös fizikai tulajdonságai hűtéssel alakíthatók ki, az alkalmazott módszertől függően az alábbi megszilárdult fajtákról beszélhetünk:

- kohókő – léghűtéses technikával kapott nagy szilárdságú, tömör salak,
- habsalak – kevés vízzel, lassan hűtött, nagy szilárdságú, porózus salak,
- granulált salak – erős vízszugárral gyorsan, intenzíven hűtött, finomszemcsés salak.

A kötőanyagipari célú felhasználások szempontjából a granulált kohósalak rendelkezik a legjobb tulajdonságokkal [69]. Az intenzív hűtés miatt a gyorsan csökkenő hőmérséklet nem engedi az olvadékban lévő vegyületek stabil formában történő kikristályosodását. Tömegének legalább $\frac{2}{3}$ része üveges állapotú, amelyben főként CaO, MgO és SiO₂ található. A fennmaradó kristályos részt hasonló összetételű, kis mennyiségben jelen lévő vegyületek alkotják, amelyek rendszerint akermanit (2CaO·MgO₂·SiO₂) és gehlenit (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) szilárd oldataként azonosíthatók [15]. Míg a CaO szegény rendszerek alkáli aktiválása során az elsődleges reakciótermék egy alkáli-alumínium-szilikát típusú gél (N-A-S-(H)), addig alumino-szilikát forrásként salakot használva egy ún. C-(A)-S-H típusú gél kapunk, amely rendezetlen tobermorit-szerű szerkezettel bír. Utóbbi nagyon hasonlít az OPC hidratációjakor keletkező C-S-H gélre, azonban az alumínium helyettesítés következtében a Ca/Si molaránya jóval

kisebb, általában az 1-et közelíti, ezért a hidratációs termékek morfológiája különbözik egymástól [70] (9. ábra).



(a) **(b)**
9. ábra MK, S és OPC alapú kötőanyagok (a) morfológiája [15] és
(b) reakciótermékeinek sematikus 2D ábrázolása [71]

Az első adatok arról, hogy granulált kohósalak, NaOH és oltott mész kombinációjából kötőanyagot lehet előállítani, 1895-ből származnak [72]. A GGBFS-kal kapcsolatos kiterjedt kutatások az 1930-as évektől kezdődően a mai napig töretlen lendülettel folynak. Annak ellenére, hogy az alkáli aktivált salakot közel

egy évszázada fedezték fel, néhány kedvezőtlen sajátsága miatt (pl. rossz bedolgozhatóság gyors kötéssel párosulva) az építőiparban való általános elfogadottsága némileg korlátokba ütközik [73]. Az alkáli aktivált salak kötési és szilárdulási mechanizmusa szoros kapcsolatban áll a kiindulási GGBFS reaktivitásával, ami annak részecskeméretétől függ. A 20 µm-nél nagyobb szemcsék lassan, míg a 2 µm-nél kisebbek 24 órán belül teljesen elreagálnak az alkáli aktiválás során [74]. Ahhoz, hogy a salak alapú AAC kötőanyagokat a cement alternatívájaként lehessen használni, a kiindulási anyagra vonatkozóan az alábbi követelményeknek kell teljesülniük [75]:

- a hűtési folyamat során a gyors, intenzív vízűtés (granulálás) preferált, amelyet úgy kell végezni, hogy az üveges fázis tartalom 85–95% (m/m) legyen,
- a megfelelően nagy hidraulitás/aktivitás biztosításához az üveges fázisnak erősen rendezetlen szerkezetűnek kell lennie, ami az ún. DP faktorról/értékről (depolimerizáció fokával/mértékével) jellemezhető (ld. (5) egyenlet). Minél nagyobb ez az érték, annál jobb hidraulikus aktivitással/tulajdonságokkal rendelkezik a salak (általában 1,3-1,5 között szokott mozogni) [15].

$$DP = \frac{n(CaO) - 2n(MgO) - n(Al_2O_3) - n(SO_3)}{n(SiO_2) - 2n(MgO) - 0.5n(Al_2O_3)} \quad (5)$$

- a (CaO + MgO)/SiO₂ aránynak > 1-nek kell lennie ahhoz, hogy nagyobb hidraulikus potenciállal rendelkező bázikus salakot kapjunk. A mésztartalom láthatóan kedvezően befolyásolja az aktiválási folyamatot, ennek ellenére a kisebb hidraulikus tulajdonságokkal rendelkező savas jellegű salakok is hasznosíthatók AAC-ekben.
- a fajlagos felület fontos szerepet játszik az aktiválás intenzitálásában és sebességében, amelyet előnyösen 400-600 m²/kg közötti értékre kell beállítani.

A statisztikák szerint 1 tonna nyersvas előállítása során ~0,3 tonna salak keletkezik, amely Európában éves szinten eléri ~45 millió tonnás mennyiséget [76]. Ugyan a GGBFS jelentős részét építőipari célokra (pl. klinker-takarékos cementgyártás, útépités) felhasználják, az maradéktalanul nem épül be a körforgásos gazdasági modellbe. Az AAC-ek salak bázison történő előállítása a szilárd hulladék újrahasznosítása mellett lehetőséget teremt kisebb energiaköltség és mérsékelt CO₂-kibocsátás elérésére is [77]. A GGBFS AAC-ekben történő alkalmazásának további előnye az, hogy csökkenti a kötőanyag behatoló/beszivárgó anyagokkal szembeni áteresztőképességét, ezáltal növeli annak tartósságát és például elősegíti a nehézfémek hosszú távú megkötését a megszilárdult mátrixban [78]. Wang és munkatársai [79] arra a következtetésre jutottak,

hogy az őrölt, granulált kohósalak bázisú, alkáli-aktivált cement olyan hatékony kötőanyag, amely jobb tulajdonságokkal rendelkezhet, mint a normál portland cementből készített betonok.

Amellett, hogy az alkáli-aktivált kötőanyagok megoldást kínálhatnak az ipari melléktermékek és hulladékanyagok (pl. GGBFS, pernye) közel 50%-ának kezelésére [80], más ipari folyamatokból származó hulladékok adalékanyagként történő felhasználása olyan nagyobb hozzáadott értékű AAC kompozitok előállítását teszi lehetővé, amelyek szilárd frakciójukat tekintve kizárólag hulladékokból épülnek fel. Hulladék alapú AAC kompozit anyagrendszerek előállítására ugyan találhatunk példát a szakirodalomban [81-86], de azok folyamatos fejlesztésére továbbra is nagy hangsúlyt kell fektetni. Jelen dolgozat a gumihulladék bázisú kompozitok előállítását és minősítését célozza, amelynek három fő oka van:

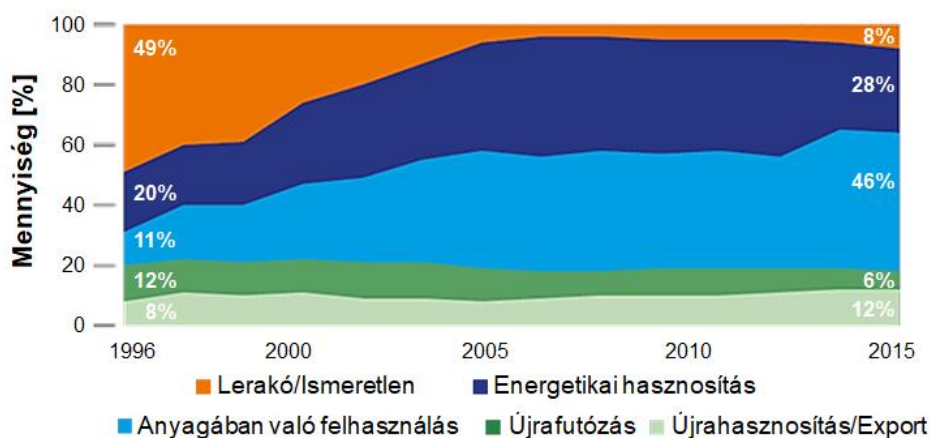
1. az Európai Gumiabroncs és Gumigyártók Szövetsége (ETRMA) jelentései alapján az EU a használt gumiabroncsok 92%-át képes hasznosítani, azonban Magyarország le van maradva az ETRMA normáitól a maga 85%-os arányával [87],
2. a vonatkozó szakirodalom jellemzően OPC alkalmazásával előállított gumiőrlemény tartalmú kompozitok tulajdonságait vizsgálja, AAC bázison kevés a rendelkezésre álló forrás,
3. gumiadalékolással olyan kompozitok előállítása a cél, amelyek speciális tulajdonságaiknak köszönhetően versenytársai lehetnek a klasszikus kötőanyagoknak.

5. Gumihulladék, mint az AAC-ek alternatív adalékanyaga

Az ipari hulladékok AAC-ek adalékanyagaként történő felhasználása nemcsak a fenntartható építéshez járul hozzá, hanem ökoszisztémánkat is megóvjá. Emellett az a tény sem elhanyagolható, hogy a töltőanyagok teszik ki kötőanyagok legnagyobb mennyiségét [88], és a beton iránti növekvő kereslet a természetes (homok és kavics) források hatalmas mértékű kitermeléséhez és némely esetekben azok hiányához vezetett. Ezért a hulladékanyagok adalékanyagként történő felhasználása mind a klasszikus betonokban, mind pedig AAC-ekben hozzájárulhat a jövő beton-igényének kielégítéséhez [89]. Ezen a téren jelentős potenciállal rendelkezhet az újrafutózásra már nem alkalmas abroncsokból származó gumihulladék.

Világszerte évente közel 2 milliárd (~18 millió tonna) gumiabroncsot gyártanak, amelyből az EU ~5 millió tonnával részesül, a keletkező gumihulladék mennyisége pedig ~3 millió tonna [90]. Elsődleges probléma, hogy kevés a gazdaságos felhasználási megoldások száma, így a fenntartható és racionális gumihulladék-kezelés az egyik legnagyobb globális környezeti probléma lett napjainkra. Míg az 1990-es években főként a lerakókban való tárolás dominált, addig manapság már az energetikai, de ami még fontosabb, az anyagában történő hasznosítás került a középpontba [91] (10. ábra).

A használt gumiabroncsok ártalmatlanítása vegyes összetételük (2. táblázat) miatt nagy kihívást jelent [92], újrahasznosításuk előtt az alkotó komponenseket egymástól el kell különíteni, aminek egyik módja az aprítás és az őrlés.



10. ábra Hulladék gumiabroncsok hasznosítási tendenciája az EU-ban [91]

2. táblázat Gumiabroncsok jellemző összetétele

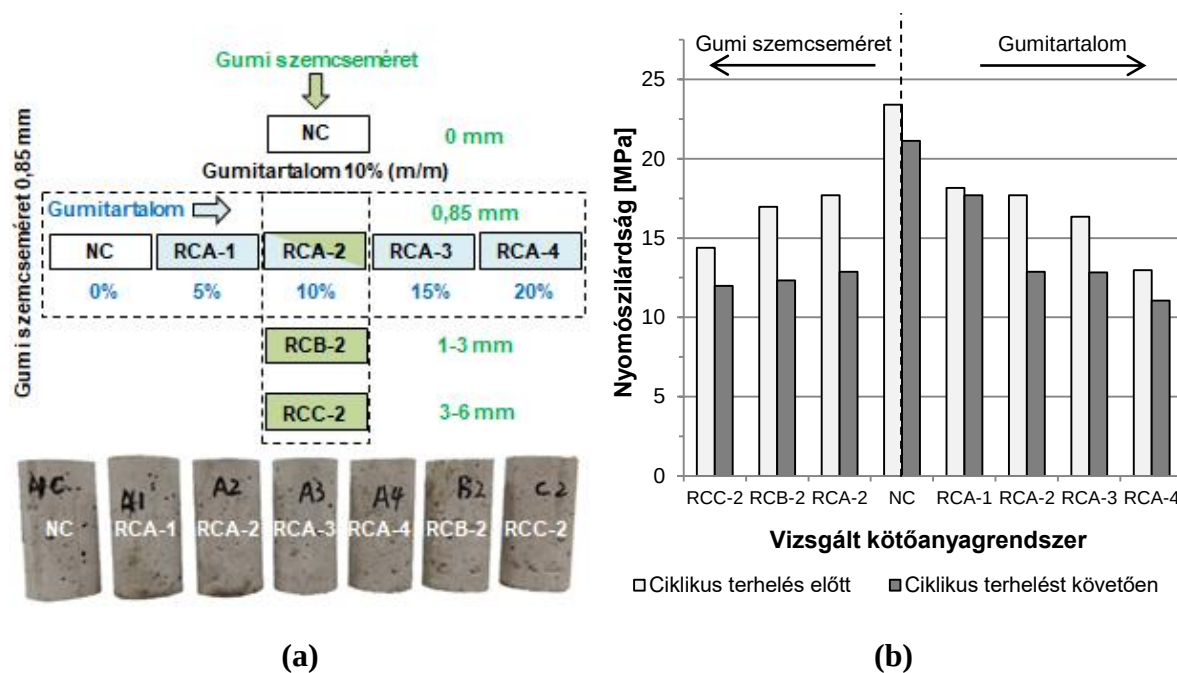
Anyag	Gumiabroncs összetétel % (m/m)	
	Személyautó	Teherautó
Természetes és szintetikus gumi	47,0	45,0
Korom és szilika	22,5	21,0
Fém	14,0	23,5
Textil	5,5	1,0
Vulkanizáló szerek	2,5	3,0
Adalékanyagok	8,5	6,5

Az aprított és őrölt gumihulladékot gumibitumenes aszfaltok [93] terítése és ütőcsillapító gumilapok [94] készítése mellett az építőiparban is hasznosítják a „klasszikus” [41,95,96] némely esetben pedig az alkáli aktivált kötőanyagrendszerekben [83,84] az aggregátum (kavics, homok) részleges helyettesítésére. Szemcseméret alapján aprított, morzsalékos és őrölt gumihulladékról beszélhetünk [96], amelyek közül az aprított vagy vágott darabok a durva-, a morzsalékos a finom aggregátumot, míg az

őrölt gumi a cementet helyettesítheti részlegesen [41,96]. A gumiőrlet szemcsemérete hatással van a késztermékek szilárdsági értékeire.

Wongsa és munkatársai [84] arról számoltak be, hogy a gumihulladék csökkentette az AAC-ek bedolgozhatóságát és mechanikai tulajdonságait, amit Luhar és szerzőtársai [83] megerősítettek. Utóbbi szerzők egy másik publikációjukban [85] arról adnak információt, hogy a gumi hogyan befolyásolja a kompozitok tűzállóságát. Ez a tanulmány azért jelentős, mert ugyan gumimentes kötőanyagok esetén a források egyetértenek abban, hogy az AAC-ek jobb tűzálló tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a klasszikus kötőanyagok [97,98], azonban gumitartalmú AAC-ek tűzállóságát bemutató részletes kutatás korábban nem folyt. A szerzők munkájuk során pernye alapú, 10 tömegszázalékos gumitartalmú AAC-eket állítottak elő, és a kapott kompozitokat különböző hőmérsékleteken (200, 400, 600, 800 °C) hőkezelték két órán keresztül. Megállapították, hogy bár a megemelt hőmérséklet rontja a minták szilárdságát, a százalékos szilárdságveszteség különbsége a gumimentes kontroll és a gumitartalmú minta között nem szignifikáns. Messzemenő következtetéseket még nem lehet levonni, de valószínűleg az AAC-be kevert kis mennyiségű gumihulladék nem okoz drasztikus romlást a vonatkozó tulajdonságokban.

OPC esetén gyakran használnak hulladék abroncsból származó gumiőrleményt a kötőanyagrendszer dinamikus terheléssel szembeni ellenállásának, ütésállóságának, deformációs képességének és egyúttal fárasztási élettartamának növelésére [41], azonban kevés olyan forrás áll rendelkezésünkre, ami bemutatná adott fárasztási ciklust követően a nyomószilárdsági értékek alakulását. Huang és munkatársai [86] a pernyét tartalmazó OPC alapú gumiadalékolt (RCA/B/C-1/2/3/4) és gumimentes (NC) mintáik esetén egyaránt szilárdságcsökkenésről számoltak be, ami az előbbinél nagyobb mértékű volt (11. ábra). Az eltérő eredményeket a gumiszemcsék kis saját szilárdságának és hidrofób jellegéből adódó üregképző hatásának tulajdonították.



11. ábra A vizsgált kötőanyagrendszerek a) jelölésrendszere, b) nyomószilárdságának alakulása ciklikus terhelés hatására [86]

A tanulmányok egyetértenek abban, hogy a gumi szemcsék képesek elnyelni a terhelés során keletkező energia egy részét és megakadályozzák a terhelési ciklusokban keletkezett repedések terjedését [41,96,99], azonban nem vonható le egyértelmű következtetés arra vonatkozóan, hogyan változik ismétlődő nyomó igénybevétel hatására a gumiörlemény és a mátrix közötti kötés. Jelen dolgozat taglalja a hulladék gumiabroncsból származó gumiörlemény AAC mátrixhoz való adagolásának szilárdságra gyakorolt hatását, különös figyelmet fordítva a fárasztási vizsgálatok eredményeire.

Nyilvánvaló, hogy a kiindulási anyagok minősége meghatározza az AAC kompozitok tulajdonságait, amelyek egyes esetekben a „klasszikus” kötőanyag-alapú kompozitokhoz képest jóval kisebb szilárdsági értékekkel rendelkeznek [96,99]. A szilárdság különböző szálak szerkezetű anyagok AAC mátrixban történő elosztatásával [100,101], továbbá a gumi és a mátrix közti adhéziós viselkedés javításával növelhető [102-104]. A szálerősített AAC kompozitok mechanikai tulajdonságai már összemérhetők a klasszikus betonokéval, nyomó- és hajlítószilárdságuk versenyezhet azokéval, sőt kémiai ellenállóképességük és kopásállóságuk jobb is lehet, így ígéretes alternatívaként szolgálhatnak.

6. AAC-ek speciális felhasználási lehetőségei

Az AAC-ekre kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságaik miatt sokáig tekintettek a klasszikus kötőanyagok, főként a hagyományos portlandcement reális alternatíváiként. Az ismeretek bővülésével azonban manapság egyre inkább az a nézet terjedt el, hogy a portlandcement-alapú kötőanyagokat nem lehet teljes mértékben kiváltani az új típusú szervesetlen polimerekkel. Az viszont bizonyos, hogy néhány építő-, jármű-, illetve atomenergia-ipari területen komoly versenytársai lehetnek a klasszikus kötőanyagoknak (pl. falazó és hőszigetelő idomok, önthető út- és járdarétegek, tűzálló kompozitok, veszélyes- és radioaktív hulladékok immobilizációs mátrixai, stb.) [105-111]. Könnyített/habosított szerkezeti elemek gyártásával egészen egyedi alkalmazások is megjelenhetnek a palettán. Az AAC habok, mint környezetbarát porózus anyagok kedvező előállítási feltételeik és ígéretes tulajdonságaik miatt a környezetvédelmi és gazdasági szempontból releváns területeken (pl. hő- és hangszigetelés, pH szabályozás, levegő- és szennyvíztisztítás) figyelemreméltó potenciállal rendelkeznek [112-117].

6.1. Habosított AAC-ek

Az AAC-ek habosítása számos módon történhet (pl. közvetlen habosítás, replika módszer, kioldódó töltőanyag módszer, additív gyártás, stb.), amik közül a közvetlen habosítás a leginkább elterjedt [116-118]. Az elsődleges előállítási módszer tehát a kémiai habosítás, ami a viszkózus zagyban történő gázfejlődésen alapul. Két fajtája ismeretes, a vizes mátrixhoz adagolt komponens az erősen lúgos közegben

1. elbomlik (pl. H_2O_2), vagy
2. kémiai reakcióba lép (pl. szilikapor, alumínium paszta, fém Al vagy Si).

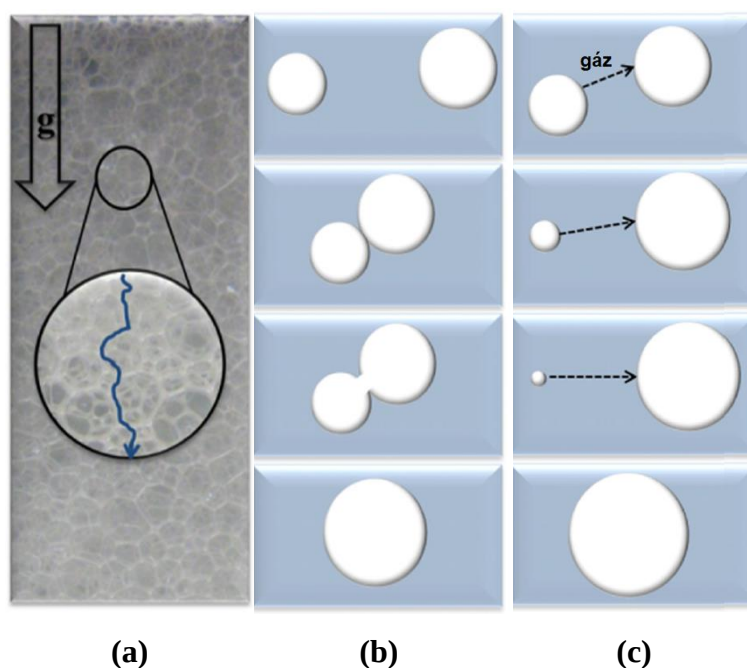
A felszabaduló O_2/H_2 gáz hatására a massa elkezd duzzadni, a képződő buborékok a kötési és szilárdulási folyamat során csapdába esnek, így létrehozva egy jellemzően zárt makropórusos hálózatot [113,115,119-125]. Azonban meg kell jegyezni, hogy ezekkel az eljárásokkal kialakított nedves habok termodinamikailag instabil rendszerek a gáz és szuszpenzió határfelületén fellépő felületi feszültség miatt, amely olyan folyamatokat eredményez, amik a buborékok növekedéséhez, egyesüléséhez, végül a már kialakult pórusszerkezet összeomlásához vezetnek [112,120,121,124,126-129].

A habok megszűnésért felelős folyamatok az alábbiak:

- a) szivárgás (12a ábra): a gravitációs és kapilláris erőknek köszönhetően a folyadék fázis átszivárog a habszerkezeten, ami a gáz és a folyadék fázis szétválását okozza,

- b) koaleszcencia (12b ábra): az egymással szomszédos buborékok összeolvadnak,
- c) durvulás vagy Ostwald-hatás (12c ábra): a különböző méretű és ennek következtében különböző gázkoncentrációjú buborékok között gázdiffúzió megy végbe a köztük lévő Laplace-nyomás különbsége miatt (minél kisebb a buborék, annál nagyobb a benne lévő nyomás).

A három mechanizmus a gáz-folyadék rendszer Gibbs-féle szabadenergiájának minimalizálása érdekében megy végbe, aminek következtében a cellafalak elvékonyodnak és végső soron át is szakadhatnak. Ennek elkerülésére olyan komponenseket adagolnak az AAC zagyhoz, amelyek képesek stabilizálni a folyadék és a gáz fázis érintkezési felületét azáltal, hogy molekuláik adszorbeálódnak a határfelületen és micellákat hoznak létre (kritikus micellakonzentrációt elérve). Ezek rendszerint kereskedelmi forgalomban kapható felületaktív anyagok (pl. Pluronic L35, Tween 80, Triton X100, SDS (nátrium-dodecil-szulfát), nátrium-oleát, Sika® AER5, CTAB (cetil-trimetil-ammonium-bromid) [118,126,128-131]), vagy trigliceridek (állati és növényi eredetű zsírok, olajok, fehérjék), amikből az alkáli környezetben történő elszappanosítási reakció során in situ képződik a felületaktív anyag [118,127,132-134].



12. ábra A nedves habok instabilitásáért felelős folyamatok:
(a) szivárgás, (b) koaleszcencia és (c) durvulás [129]

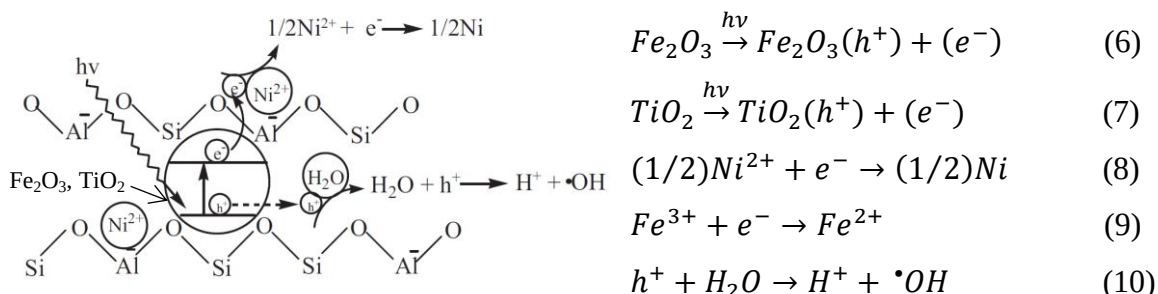
A kémiai habosító szerek és a felületaktív anyagok együttes alkalmazásával a makropórusos hálózat, vagyis a zárt és nyitott pórusok egymáshoz viszonyított aránya a megkívánt módon befolyásolható [118,126,127,130-135]. Cilla és munkatársai [132] különböző növényi és állati zsírsavak, valamint H_2O_2 együttes felhasználásával akár 85 %-os pórustartalmú (~70 % nyílt porozitású) AAC habokat is elő tudtak állítani. Az általuk alkalmazott EPG (elszappanosítás/peroxidos-bomlás/gélesítés) kombinált technikával azonban a habok nyomószilárdsága mindössze 0,2-0,4 MPa, ami határt szab felhasználási körüknek. A gyakorlati alkalmazás szempontjából lényeges a pórusméret- és eloszlás szabályozhatósága, valamint a nagy átmenő porozitás melletti optimálisan nagy szilárdság biztosítása; jól érzékelhető az ellentét ez utóbbi két sajátság esetén. A pórusok típusa, alakja, mérete és eloszlása nemcsak a habok fizikai tulajdonságait befolyásolja döntően, hanem azok felhasználási területét is. Míg a kör alakú és homogén eloszlású pórusok javítják a habok hőszigetelő sajátságait, addig a szabálytalan alakú és heterogén eloszlású üregek komplex hálózatot hoznak létre, melyek összekapcsolódó légcsatornái javítják az akusztikai ellenállóképességet [112,118-120,122]. Az effajta célokra használt kereskedelmi forgalomban kapható szerves hőszigetelő anyagok (pl. polisztirol (EPS, XPS), poliuretán) gyúlékonyak, a szerves társaik (pl. habosított üveg, duzzasztott perlit, kőzetgyapot) előállításuk pedig rendkívül költséges [123-125,136,137]. Ezzel szemben az AAC habok nem tűzveszélyesek, előállításuk nem igényel bonyolult technológiát, jól alakíthatók, hővezetőképességük összemérhető a napjainkban leggyakrabban használt szigetelő sajátságú anyagokéval [112,119,123-125,136,137].

6.2. Habosított AAC-ek, mint katalizátorhordozók/katalizátorok

A szakirodalmi hivatkozások jelentős része az építőipari felhasználási lehetőségekkel foglalkozik [105-111,119,120,122-125,130], azonban a fejlődés fenntartásához szükséges hatékonyságnövelés több olyan környezetvédelmi problémát is súlyosbít, amiknek a kezelése AAC habok alkalmazásával megvalósítható. A levegő és a szennyvizek tisztítása történhet fotokatalitikus reakciók útján, amelyekben nagy szerepe van a katalizátor megkötésére alkalmas hordozók kialakításának. A kontrollált pórusszerkezet és nagy fajlagos felület mellett elengedhetetlen a kémiai inertség, a nagy gázáteresztő-képesség, a megfelelő mechanikai szilárdság, stabilitás és felületi kiképzés is [112,114-118,138]. A hierarchikus pórusrendszerű (mikro- és mezopórusokat tartalmazó) habok (akárcsak zeolitok esetén) lehetőséget biztosítanak arra, hogy

ioncsere reakciók révén átmeneti fémionokat rögzítsünk a hálózatukba, amelyek a későbbiekben fotokatalitikus reakciók aktív központjaiként funkcionálhatnak [113,115,139], ezáltal elérhető megoldásokat nyújtva a légkör és a szennyvizek szervesanyag-tartalmának csökkentésére [112,114,118,138,140].

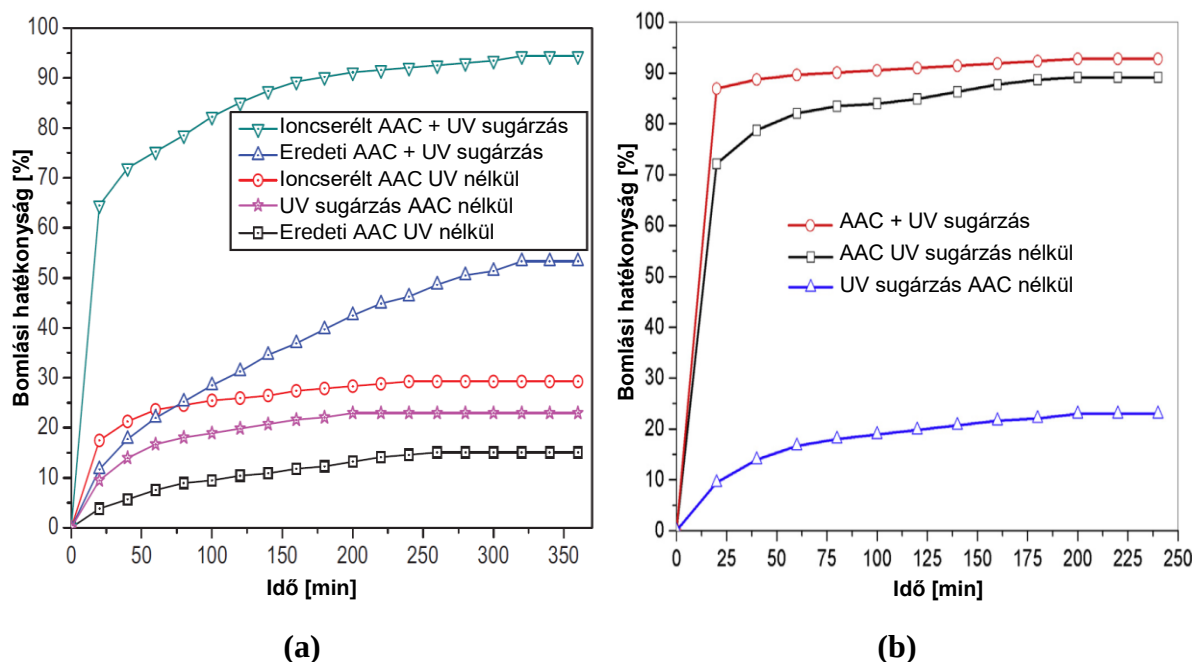
Zhang és munkatársai salak [141], illetve pernye-bázisú AAC-eket [142] állítottak elő, amelyek aktiválószerre nátrium alapú volt. Salak esetén a Na^+ -ot Ni^{2+} -re cserélték, pernye esetén viszont nem alkalmaztak ioncserét. A minták fotokémiai aktivitását metilénkék festék vizes oldatának UV sugárzás hatására történő bomlásával vizsgálták. Vizes közegben a metilénkék molekulák képesek kationokká ionizálódni, amelyeket a negatív töltésű $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraéderek adszorbeálnak. A szerkezetben jelenlévő vas-oxidok és TiO_2 félvezető tulajdonságokkal rendelkeznek, tiltott sávjuk keskeny, UV sugárzás hatására elektron-lyuk $\{e^-, h^+\}$ párok képződését generálják. Az e^- ioncsere esetén a Ni^{2+} ionokhoz vándorol (salak-bázisú minták), amennyiben viszont nem történik ioncsere (pernye-bázisú minták), úgy az átmeneti fémionokat redukálja. A reakció során hidroxilgyök keletkezik, ami a szerves vegyületek fotokémiai oxidációjában elsődleges oxidálószer. A reakciómechanizmus sematikus ábrázolását és a folyamatot leíró egyenleteket (6-10) a 13. ábra mutatja.



13. ábra Fotokémiai bontás reakció mechanizmusa [141,142]

Salak bázisú AAC katalizátort alkalmazva (14a ábra) a festékmolekulák először abszorbeálódnak a katalizátor felületén, majd katalitikusan lebomlanak, és végül deszorbeálódnak a katalizátorból. Ioncsere nélkül 53,3%-os, míg ioncsere esetén 94,4%-os hatékonyság érhető el. Látható, hogy a metilénkék fotokatalitikus oxidatív lebomlásának folyamatában a Ni^{2+} ionok kritikus szerepet töltenek be a fotogenerált elektronok, a kiindulási salakban lévő vas-oxidok pedig a fotogenerált lyukak

átvitelében, így fokozva az elektron-lyuk párok elválasztási hatékonyságát és javítva a fotokatalitikus hatékonyságot. [141]

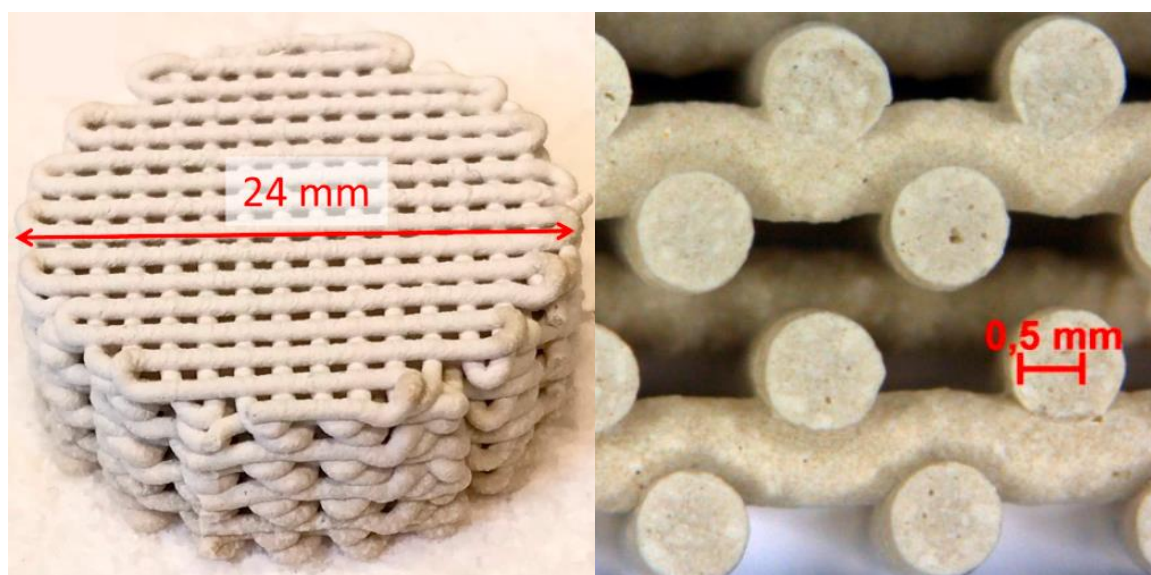


14. ábra – Metilénkék festék UV-fény hatására történő fotokémiai bontásának hatékonysága (a) salak [141] és (b) pernye alapú [142] AAC-ek esetén

Pernye bázisú AAC-ek (14b ábra) esetén nincs szükség ioncsere reakció révén a katalizátor bontási hatékonyságának növelésére. Ahogy azt egy korábbi tanulmányban publikálták [143], a pernye alapú katalizátor rendkívül jó adszorbens a metilénkék festék vizes közegből történő eltávolításakor, közel 90%-os hatékonyság érhető el UV sugárzás alkalmazása nélkül. A szerzők a 92,8%-os fotokatalitikus bontási arányt az adszorpció és a félvezető fotokatalízis szinergikus hatásának tekintik, továbbá megállapították, hogy a katalizátor heterogén pórusméret-eloszlása, és a 387 nm-es átlagos pórusátmérője előnyös a festék molekulák adszorpciója és diffúziója szempontjából. [142]

Itt meg kell jegyezni, hogy a szerzők mindkét tanulmányban az előállított AAC próbatesteket 125-425 μm -es szemcseméret tartományra porították és úgy alkalmazták katalizátorként. A témával kapcsolatos értekezések döntő többsége szintén por alakban vizsgálta az AAC-ek adszorpciós és fotokatalitikus képességét, azonban széleskörű elterjedésüket korlátozza az, hogy ilyen formában töltött ágyakban közvetlenül nem alkalmazhatók, illetve nehezen visszanyerhetők. Irodalom-kutatásom során csupán egyetlen olyan tanulmánnyal találkoztam, ahol tömb típusú, rácsos

megjelenésű/szerkezetű AAC-et állítottak elő 3D nyomtatással (15. ábra) és sikeresen alkalmaztak heterogén katalizátorként a biodízel szintézisében [144].



(a)

(b)

15. ábra 3D nyomtatással készült AAC katalizátor

(a) rácsos szerkezete és (b) rétegeinek elrendezése [144]

Novais és munkatársai [112] széleskörű áttekintést nyújtanak az AAC habok alkalmazásával elért ígéretes eredményekről, azonban rávilágítanak arra is, hogy a tömb típusú adszorbensként, pH-szabályozóként és katalizátorként való felhasználásuk még csak kezdeti állapotban van. Ez az összegzés megmutatja, hogy a tömbi megjelenésű adszorbensek használata környezetbarátabb, fenntarthatóbb és biztonságosabb a porok szennyvíztisztító rendszerekben történő felhasználásához képest, ezáltal ésszerű alternatívaként szolgálhatnak. Mindemellett pH-szabályozóként történő alkalmazásuk az anaerob erjesztésben fokozhatja a biogáz-termelés hatékonyságát, elősegítheti a fosszilis tüzelőanyagok fogyasztásának csökkentését és az éghajlatváltozás mérséklését. Annak ellenére, hogy az AAC-ek a katalizátorhordozóként vagy akár katalizátorként történő alkalmazás szempontjából ígéretes tulajdonságokkal (pl. nagy fajlagos felület és permeabilitás, kémiai tartósság, mechanikai szilárdság) rendelkeznek, azzal a lehetőséggel, hogy eredeti formájukban (tömb típus) ilyen célokra használják, nem találkoztam a szakirodalom áttekintése során.

7. Irodalmi rész összefoglalása

Modern világunk folyamatos változásokon megy keresztül, amelyben igyekszünk állandó, biztos pontokat keresni. A cement és az abból készített beton, illetve annak vasalással megerősített változatának felfedezésével sokáig hihettük, hogy megtaláltuk azt a bizonyos stabilitást, ami életünk sziklaszilárd alapjául szolgálhat. Azonban, mint minden túlzottan jó dolognak, ennek az anyagrendszernek is vannak hibái, felhasználásának hátulütői, amik hosszú távon több problémát okozhatnak, mint amennyit eredendően maga a kötőanyag megoldana. Gyártásának sajátos „adok-kapok” kapcsolata van a természettel: óriási nyersanyag- és energia igénye mellett jelentősen hozzájárul karbonlábnyomunk növekedéséhez. Egyes nézetek szerint hiába van több olyan törekvés is (pl. klinker-takarékos cementek előállítása, szén-dioxid-leválasztási és tárolási technológiák alkalmazása), ami a cementgyártás zölddebbé tételére irányul, ha a tényleges fejlesztések korlátokba ütköznek. Nem véletlen tehát, hogy napjainkban az új, kisebb környezetterhelést okozó alternatív kötőanyagok kutatása töretlen lendülettel folyik.

A vonatkozó szakirodalmak feldolgozása alapján elmondható, hogy az alkáli aktivált cementek főbb környezeti hatásait (karbonlábnyom, hulladékhasznosítás, tartósság) tekintve ígéretes jelöltek lehetnek. Az alumino-szilikát forrásokról, az azokból felépülő poli(szialát) szerkezetek képződési mechanizmusáról, illetve az AAC-ek kedvező tulajdonságairól jelentős ismeretanyag áll a rendelkezésünkre, azonban számos területen akadnak még megválaszolatlan kérdések. Jelen dolgozat szempontjából az alábbi megállapítások tehetők:

- A CaO szegény rendszer kiemelt képviselőjének tekintett metakaolin alapú AAC-ek zsugorodási viselkedése az egyik legnagyobb olyan probléma, ami korlátozza ezen anyagok széleskörű technológiai felhasználását. A száradási zsugorodás mérséklését és a repedések kialakulásának megakadályozását érintő kérdésben nem alakult ki egyöntetűen elfogadott magyarázat.
- A különböző hulladékanyagok társításával előállított kompozitok esetén problémás lehet, hogy a végtermékek tulajdonságai – különösen a szilárdságuk – rosszabbak, mint a „klasszikus” kötőanyag társaiké. Speciálisan a gumiadalékolt AAC kompozitok esetén kutatásra váró terület a gumiszemcsék és a mátrix közti kapcsolat javítása és így a szilárdságcsökkenés mérséklése.

- Szintén nem tisztázott a gumiadalékolással előállított AAC kompozitok mechanikai tulajdonságai (ezek között speciálisan a ciklikusan ismétlődő terhelés) és az anyagszerkezeti jellemzők közötti kapcsolat.
- A kutatások jelentős része az építőipari alkalmazásokat részesíti előnyben, holott az AAC-ek figyelemreméltó potenciállal rendelkeznek a nagyobb hozzáadott értékű alkalmazásokban is (pl. hő- és hangszigetelés, pH szabályozás, levegő- és szennyvíztisztítás). Azonban a könnyített/habosított szerkezeti elemek pórusszerkezetének szabályozhatósága nem megoldott probléma, így általános elfogadásuk korlátokba ütközik.
- A levegő- és szennyvíztisztításnál használatos katalizátorhordozókkal szemben támasztott követelmények közül a nagy átmenő porozitás melletti optimális szilárdság biztosítása egy olyan probléma, amelynek feloldása szintén fejtörést okoz a kutatóknak.
- Az AAC-ek adszorpció és fotokémiai tulajdonságait főként por alakban vizsgálták, azonban ezek ebben a formában nehezen visszanyerhetők. A tömb típusú AAC habok felhasználása még csak kezdeti állapotban van, ismereteink ezen a területen szegényesek.

Dolgozatom kísérleti részében a fentiekben felsorolt problémák megoldására kerestem válaszokat.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

1. Célkitűzés

Kutatásom elsődleges célja a „hulladékból haszon” elv követése, amelyet két úton kívánok megvalósítani. Egyrészt a felhalmozódott ipari melléktermékek és hulladékanyagok alkáli aktiválásával nagyobb hozzáadott értékű termékek előállítása a cél. Másrészt pedig a szennyeződésektől mentes, tiszta komponensek habosításával olyan multifunkciós AAC-ek fejlesztése, amelyek alkalmazásával sokat tehetünk a levegő- és vízszennyezés, valamint az energiapazarlás ellen. Ehhez az AAC-ek két nagy csoportjából 1-1 kiemelt tag (kohósalak és metakaolin) felhasználásával kívánom bemutatni, hogy lehet alternatív utat találni az említett globális környezeti problémák kezelésére, illetve a „klasszikus” kötőanyagok részbeni kiváltására.

Meglátásom szerint az AAC-ek versenyképessége abban rejlik, hogy alapanyagukként szolgálhat minden olyan porszerű anyag (így akár a környezetet szennyező különböző ipari hulladékok és melléktermékek is), amely elegendő mennyiségű reaktív Si-, Al- és Ca-tartalommal rendelkezik. Ezen túlmenően az AAC-ek mátrixa további hulladékok megkötésére is alkalmas, ezáltal a körforgásos gazdasági modell szerves részét képezhetik. Így kísérleti munkám során a CaO gazdag rendszer képviselőjeként egy ipari melléktermék, a granulált kohósalak adja az AAC próbatestek alumino-szilikát forrását. A vonatkozó szakirodalom feldolgozása alapján elmondható, hogy a különböző hulladékok társításával előállított kompozitok mechanikai tulajdonságait tekintve kevésbé jól teljesítenek, mint a „klasszikus” kötőanyag bázisú kompozit társaik. Az alkalmazott alumino-szilikát forrás mellett az adalékanyag minősége is döntően befolyásolja a végtermék tulajdonságait. Kutatási munkám során gumiőrlemény és kohósalak társításával tervezek AAC kompozitokat előállítani/fejleszteni és célul tűzöm ki annak az optimális gumiőrlemény/homok aránynak a megtalálását, ami nem okozza a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságok drasztikus romlását. A szilárdságcsökkenés kompenzálását szálerősítéssel, illetve a mátrix és a gumiszemcsék közötti nedvesítés javításával kívánom elérni. Eredményeimmel igazolni kívánom, hogy a mátrix és a gumiszemcsék közötti kompatibilitási probléma kiküszöbölésével a termék rugalmassága növelhető, ezáltal a ciklikusan ismétlődő mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképessége is javítható.

A CaO szegény rendszer képviselőjeként metakaolin szolgál az AAC próbatestek alapanyagaként. A szakirodalmi összefoglaló alapján látható, hogy a gyakorlati alkalmazás szempontjából komoly aggodalomra ad okot a minták száradási zsugorodása és az abból adódó repedezési hajlama. A száradási érzékenységgel találkozhatunk a kerámiaiparban is, ahol az agyagbázisú termékek soványításával a probléma elkerülhető. A soványító anyagokra, pl. a kvarcra (homok) adalékanyagként lehet tekinteni, amik képesek a tömegvesztés okozta erős zsugorodás visszafogására. AAC-ek esetén is működik ez az elmélet, viszont azoknál a rendszereknél, ahol nem alkalmazunk adalékanyagokat – tipikusan a habosított elemeknél – fokozottan jelentkezhet a repedezésre való hajlam. Véleményem szerint a probléma megoldása az alkáli aktiválás folyamatának összetettségében keresendő, hiszen az aktiválószer, az alumino-szilikát források és a különböző kísérleti körülményeket (keverés, hőkezelés, tárolás, stb.) kombinációi eltérő hatással lehetnek mind a mechanikai tulajdonságokra, mind pedig a hosszú távú teljesítményre. Kísérleteim során bizonyítani kívánom, hogy a technológiai paraméterek optimalizálásával elérhető a repedésmentes állapot.

A MK alapú AAC habok, mint környezetbarát porózus anyagok, amellet, hogy tűzállók és kémiaiilag inerte, nagy fajlagos felülettel és gázáteresztő-képességgel rendelkeznek. Kísérleteim során bizonyítani kívánom, hogy előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően a tömb típusú habok multifunkciós felhasználási lehetőségeket rejtenek magukban. Amellet, hogy hőszigetelő sajátságú anyagként alkalmasak lehetnek az épületek energiaveszteségének csökkentésére, pórusszerkezetüknek köszönhetően az ipari eredetű szennyvizek fotokémiai reakciók útján történő tisztítási folyamataiban katalizátorhordozók, illetve önmagukban alkalmazva katalizátorok is lehetnek. Ennek érdekében olyan EPG (elszappanosítás/peroxidos-bomlás/gélesítés) kombinált eljárással habosított AAC-ek fejlesztése a célom, amelyek tulajdonságai (különösképpen a nyomószilárdságuk és a látszólagos porozitásuk) a technológiai paraméterek változtatásával széles tartományban alakíthatók, tervezhetők.

2. Felhasznált alapanyagok jellemzése

Kísérleteim során az alábbi komponenseket használtam fel:

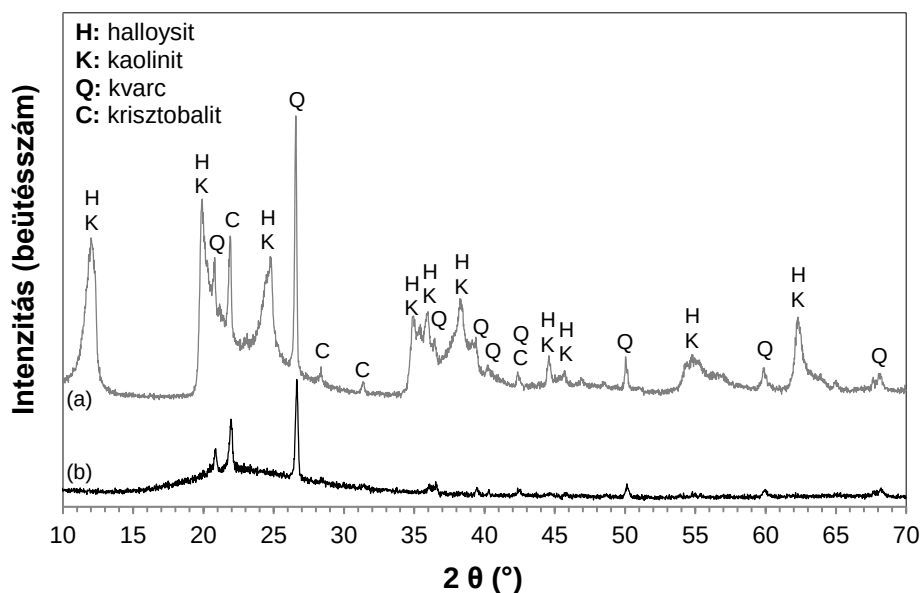
- 1) Alumino-szilikát forrásként:
 - új-zélandi kaolin kalcinálásával nyert metakaolin (MK),
 - őrlött, granulált kohósalak (GGBFS).
- 2) Aktiváló oldat összetevőként/alkotóként:
 - analitikai tisztaságú, szemcsés NaOH,
 - nátrium-szilikát oldat,
 - desztillált víz.
- 3) AAC kompozitok adalékanyagaként:
 - szabvány kvarchomok,
 - gumiőrlemény,
 - kaolingyapot-szálak.
- 4) Gumi és a mátrix közötti nedvesítést elősegítő anyagként:
 - GLENIUM C 300 típusú betonfolyósító,
 - borostyánkősav,
 - maleinsav-anhidrid,
 - xilol,
 - H₂SO₄ (96% (m/m)),
 - NaOH oldat (50% (m/m)),
 - aceton (50% (m/m)).
- 5) Összehasonlító vizsgálat klasszikus kötőanyagaként:
 - CEM I 42,5 N jelű portlandcement,
 - CEM III/B 32,5 N-LH/SR jelű kohósalakcement.
- 6) Habosított AAC-ek habosítószerként:
 - H₂O₂ oldat (30% (m/m) és hígított oldatok).
- 7) A habosítási eljárás stabilizálószerként:
 - nátrium-oleát,
 - olívaolaj,
 - napraforgó étolaj.

A továbbiakban részletesen is bemutatom a kísérleteim során alkalmazott komponenseket.

2.1. Alumino-szilikát források

CaO szegény, természetes nyersanyagként nagy tisztaságú új-zélandi kaolint választottam. Ahogy az irodalmi összefoglalóban is említettem (4.1. alfejezet), a kaolin eredeti formájában nem reaktív, így nem alkalmazható AAC-ek alapanyagaként, viszont termikus úton/hőkezeléssel már puccolános anyag nyerhető. Kísérleti munkám során az új-zélandi kaolint programozható laboratóriumi kemencében 750 °C-on, 8 órás hőtartást alkalmazva kalcináltam. A hőkezelésnél korund tégelyt és 300 °C/h fűtési sebességet használtam. A termikus aktiválás kísérleti paramétereit az Anyagmérnöki Intézeti Tanszék korábbi kutatási eredményei alapján választottam.

A kaolin (K) és a MK ásványi összetételét röntgendiffrakciós vizsgálattal (XRD), az egyes fázisok mennyiségét Rietveld analízis (ZnO belső standard) alapján állapítottam meg. A 16. ábra és a 3. táblázat eredményei alapján elmondható, hogy míg a kaolin teljes egészében kristályos állapotú, addig a hőkezelés hatására a benne található kaolinit és halloysit fázisok teljes egészében metakaolinit, illetve metahalloysit fázisokká alakultak át. Így a MK már nagy mennyiségben tartalmaz amorf fázist (92,4% (m/m)), ami mellett kristályos fázisként kvarc és krisztobalit található meg benne.



16. ábra Az új-zélandi kaolin (a) és a kalcinálással előállított MK (b) XRD felvételei

3. táblázat A kiindulási kaolin és a MK ásványi összetétele (% (m/m))

	Kaolinit	Halloysit	Kvarc	Krisztobalit	Amorf fázis
K	10,0	81,0	6,0	3,0	-
MK	-	-	4,6	3,0	92,4

A kísérleti munka szempontjából fontos MK kémiai összetétele (4. táblázat) röntgen fluoreszcens spektrofotométer (XRFS) segítségével került meghatározásra.

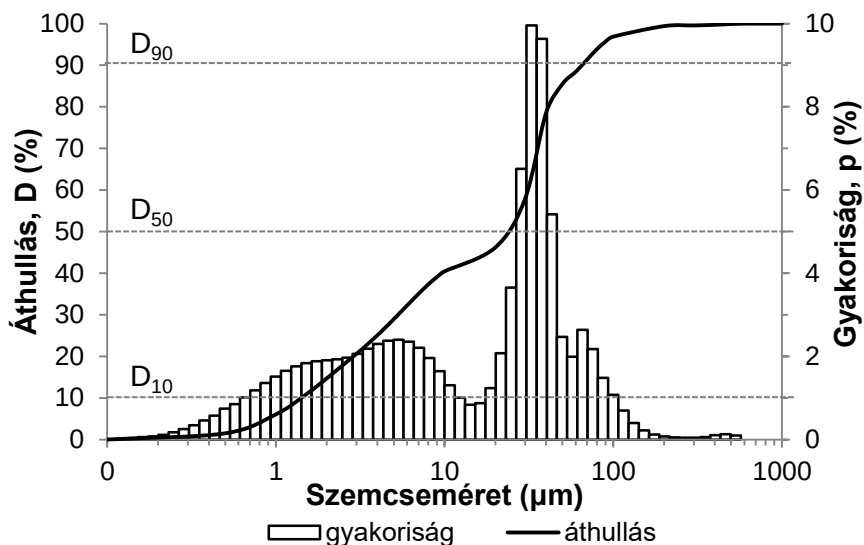
4. táblázat A felhasznált MK oxidos összetétele (% (m/m))

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Izz. vesz.
MK	56,26	38,04	0,17	0,88	0,54	0,47	0,42	0,95	2,16

A MK morfológiáját a 17. ábra mutatja, amin jól látható, hogy heterogén szemcseméret-eloszlású, szemcséi lekerekítettek. A pontos szemcseméret-eloszlást és annak mediánját (D50) lézeres granulométerrel állapítottam meg, 14,7% <2 µm, D50=23,93 µm (18. ábra).



17. ábra A MK SEM felvétele



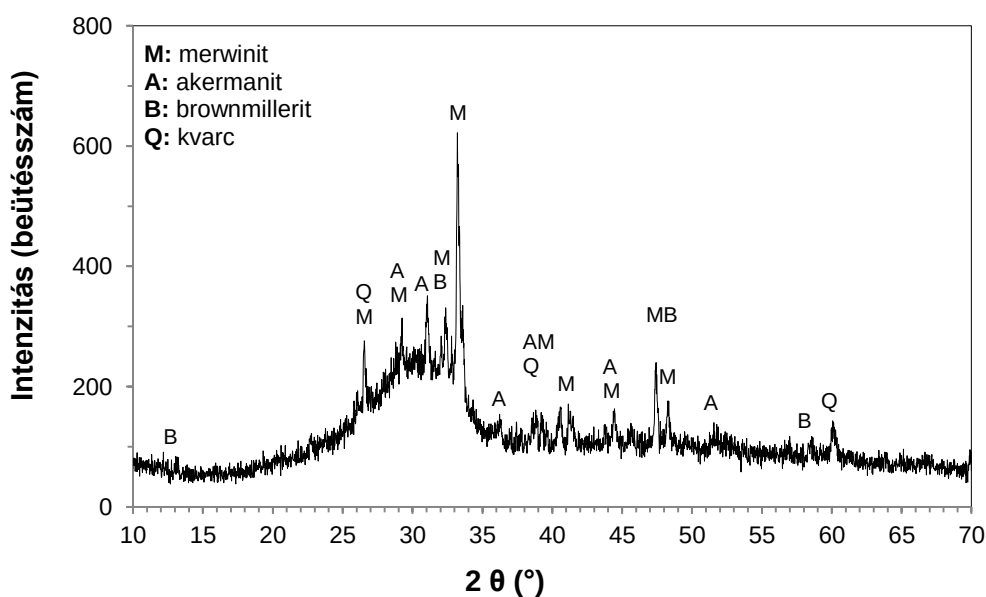
18. ábra A MK szemcseméret-eloszlás görbéje

A CaO gazdag rendszer képviselőjeként egy ipari melléktermékkel, az őrlött, granulált kohósalakkal (GGBFS) dolgoztam, amelyet az ISD DUNAFERR Zrt. bocsátott a rendelkezésünkre. A GGBFS kémiai összetételét az 5. táblázat tartalmazza, amelyet XRFS segítségével határoztam meg.

5. táblázat A felhasznált GGBFS oxidos összetétele (% (m/m))

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Izz. vesz.
GGBFS	34,05	6,45	47,36	8,06	1,08	0,57	1,48	0,95

A GGBFS XRD felvétele (19. ábra) alapján elmondható, hogy a salak nagy mennyiségben tartalmaz amorf fázist, ami mellett fő kristályos fázisként a merwinit azonosítható, kisebb alkotóelemként pedig akermanit, brownmillerit és kvarc van jelen benne.



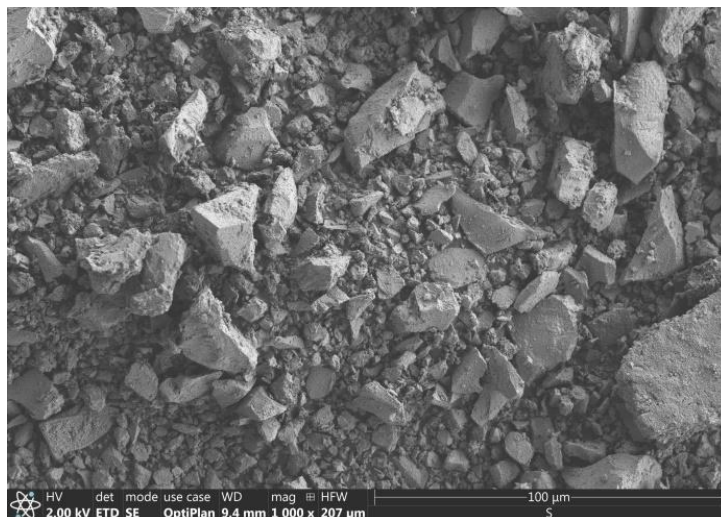
19. ábra Az őrlött, granulált kohósalak XRD felvétele

Az egyes fázisok mennyiségét (6. táblázat) Rietveld analízis alapján állapítottam meg.

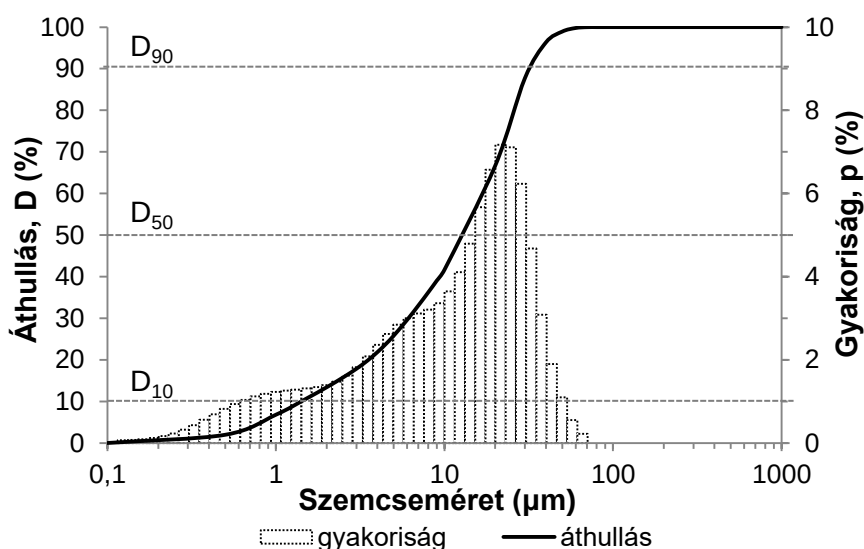
6. táblázat A GGBFS ásványi összetétele (% (m/m))

	Merwinit	Akermanit	Brownmillerit	Kvarc	Amorf fázis
GGBFS	11,1	1,2	0,6	0,2	86,9

A salak – a MK-hoz hasonlóan – heterogén szemcseméretű, azonban szemcséi szabálytalan, éllel rendelkező alakkal bírnak (20. ábra). A pontos szemcseméret-eloszlását és annak mediánját (D50) lézeres granulométerrel határoztam meg: 13,4%-ban tartalmaz $2\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb szemcséket, 50%-a (D50) $13,84\text{ }\mu\text{m}$ alatti (21. ábra).



20. ábra A kohósalak SEM felvétele



21. ábra A salak szemcseméret-eloszlás görbéje

2.2. Aktiváló oldat összetevői/alkotói

Kísérleti munkám során nátriumban dús aktiválószerzt készítettem, amelyhez analitikai tisztaságú, szemcsés NaOH-ot (Reanal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft.) és kereskedelmi forgalomban kapható nátrium-szilikát oldatot (ANDA Kft.) elegyítettem egymással, utóbbi kémiai összetételét a 7. táblázat tartalmazza.

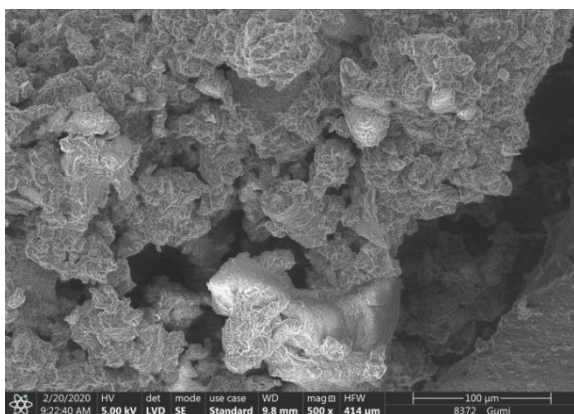
7. táblázat A Na_2SiO_3 oldat (vízüveg) kémiai összetétele (% (m/m))

	SiO_2	Na_2O	H_2O
Na_2SiO_3	28,6	6,8	64,6

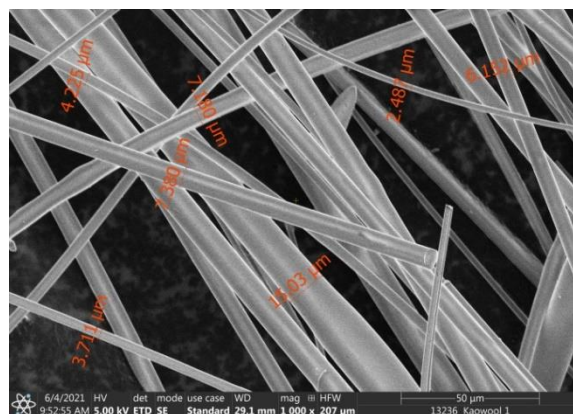
Itt jegyezem meg, hogy a gumihulladékkal adalékolt AAC kompozitok esetén a bedolgozhatóság/megmunkálhatóság elősegítése érdekében növeltem az aktiváló oldat/kötőanyag arányt úgy, hogy az aktiváló oldathoz desztillált vizet adagoltam. Kísérleteim során „tömör”, illetve habosított AAC próbatesteket is készítettem, amelyek előállításához eltérő összetételű aktiváló oldatokat alkalmaztam. A pontos keverék összetételek a későbbiekben (ld. Kísérleti rész 3.1 és 3.2 fejezete) kerülnek bemutatásra.

2.3. AAC kompozitok adalékanyagai

Az AAC habarcsok elkészítésekor adalékanyagként szabvány kvarchomokot (MSZ EN 196-1 szabvány szerinti CEN Standard Sand, Normensand GmbH) használtam, amelynek maximális szemcsemérete 2 mm. Az AAC kompozitok esetén finom aggregátumként a szabványhomok mellett, annak helyettesítésére hulladék-gumiabroncsból származó gumiőrletet (Rubber Solution Kft.) alkalmaztam. A sztírol butadién gumiőrlemény maximális szemcsemérete 1 mm, fő tömegében 500 μm körüli szemcséket tartalmaz (22a ábra). Az adalékanyag cseréjéből adódó szilárdságcsökkenést olyan kaolinyapot-szálakkal (Dualinvest Kft.) kompenzáltam, amelyek az elektromos égető kemencék hőszigetelésének vágási hulladékából származnak. Az alkalmazott kaolinyapot szálak hossza <10 mm, átmérője pedig 2-20 μm közötti (22b ábra).



(a)



(b)

22. ábra Hulladék adalékanyagok SEM felvételei:

a) gumiőrlemény és b) kaolinyapot szálak

2.4. Gumi és a mátrix közötti nedvesítést elősegítő anyagok

A gumiszemcsék és a mátrix közötti kompatibilitás béli problémát a kötőanyag és az adalékanyag oldaláról is igyekeztem megközelíteni. A mátrixhoz a jobb bedolgozhatóság érdekében GLENIUM C 300 típusú betonfolyósítót alkalmaztam. A polikarboxilát-éter alapú, nagy hatóanyag koncentrációjú, kloridmentes folyósítószer bizonyítottan javítja a cementhabarcsok reológiai tulajdonságait, csökkenti azok vízigényét és javítja a megszilárdult beton mechanikai tulajdonságait.

A gumi jobb nedvesíthetősége érdekében olyan hidrofilizáló szereket (analitikai tisztaságú borostyánkősav (BS), maleinsav-anhidrid (MA), xilol (X) (Scharlab Magyarország Kft.)) adagoltam a habarcsához, amelyeket a műanyagiparban előszeretettel alkalmaznak.

A gumiszemcsék felület-aktiválása érdekében azokat kémiai, illetve fizikai kezeléseknél vettem alá az AAC mátrixba való bedolgozásuk előtt (a pontos paramétereket a Kísérleti rész 3.1 fejezete taglalja). Előbbi esetén savban (96% (m/m) H_2SO_4 (Scharlab Magyarország Kft.)), lúgban (50% (m/m) NaOH (Reanal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft.)), illetve szerves oldószerben (50% (V/V) aceton (Reanal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft.)) történő áztatást alkalmaztam (1:2,5-ös gumiőrlemény / reagens arány), míg utóbbinál UV-A sugárzást, illetve 80 °C-on történő hőkezelést. Fontos megjegyezni, hogy savas és lúgos áztatást követően a gumiőrleményt desztillált vízzel semleges p_H -ig mostam, majd kiszáritottam. Ez utóbbi lépés a szerves oldószerben való felületmódosítást követően is megtörtént.

2.5. Összehasonlító vizsgálat klasszikus kötőanyagai

A klasszikus kötőanyagokkal történő összehasonlító vizsgálatához CEM I 42,5 N portlandcement és CEM III/B 32,5 N-LH/SR klinker-takarékos kohósalakcement (Duna-Dráva Cement Kft.) felhasználásával készítettem próbatesteket. Mivel az AAC-ek tárolására vonatkozóan nincs érvényben lévő szabvány, így az egységes kísérleti paraméterek biztosítása érdekében (a szabványos tárolási körülményeken túl) a próbatesteket környezeti körülmények – $T = 21\text{--}23\text{ °C}$ és $RH = 50 \pm 10\%$ – között tartottam a vonatkozó vizsgálatok elvégzéséig.

2.6. Habosított AAC-ek habosító- és stabilizálószerrei

Habosítószerként 30% (m/m)-os H_2O_2 -dal (Reanal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft.) és annak megfelelő koncentrációkra hígított oldataival dolgoztam. A nedves habok

stabilitásáért felelős komponensként egy kereskedelmi forgalomban kapható felületaktív anyagot, a nátrium-oleátot (Sigma-Aldrich Chemie GmbH), illetve két különböző növényi olajat, napraforgó étolajat (NT Kft.) és olíva olajat (Aceites Borges Pont, S.A.U.) alkalmaztam. A növényi eredetű trigliceridekből az alkáli környezetben történő elszappanosítási reakció során *in situ* képződött a felületaktív anyag. A habosítási eljárás stabilizálószereinek kiválasztásánál fontos szempont volt egyrésről az állandó kémiai összetétel biztosítása (nátrium-oleát), másrésről pedig, hogy lehetőleg minél olcsóbban és könnyebben beszerezhető legyen az alkalmazott anyag (növényi olajok).

3. Próbatestek előállítása

A kiindulási komponensek alapvetően meghatározzák azokat a molarányokat és egyéb kísérleti paramétereket (pl. keverési idő és sebesség, tömörítési, illetve tárolási mód, stb.) amelyek alkalmazásával adott felhasználási területeknek megfelelő minták állíthatók elő. Könnyen beláthatjuk, hogy egy kötőanyag és egy habosított szerkezeti elem gyártástechnológiája még laboratóriumi körülmények között sem egyezik meg egymással. Mivel kísérleti munkám során "tömör", illetve habosított AAC-eket is készítettem, így előállítási módjukat külön-külön ismertetem. Az aktiváló oldat elkészítése mindkettő esetben azonos módon történt: szilárd NaOH-ot oldottam fel közvetlenül a Na_2SiO_3 (és desztillált víz) oldatban vízfürdő alkalmazása mellett. Az Anyagmérnöki Intézeti Tanszék korábbi kutatásai és tapasztalataim is azt mutatják, hogy az aktiváló oldat hőmérséklete döntően befolyásolja az AAC-ek reakciótermékeinek kialakulását és így a végtermékek mechanikai tulajdonságait. A reprodukálhatóság miatt valamennyi keverék szobahőmérsékletűre hűtött aktiváló oldat felhasználásával készült. Az aktiváló oldat pontos összetétele alumino-szilikát forrásonként eltérő, így azt a későbbiekben részletezem.

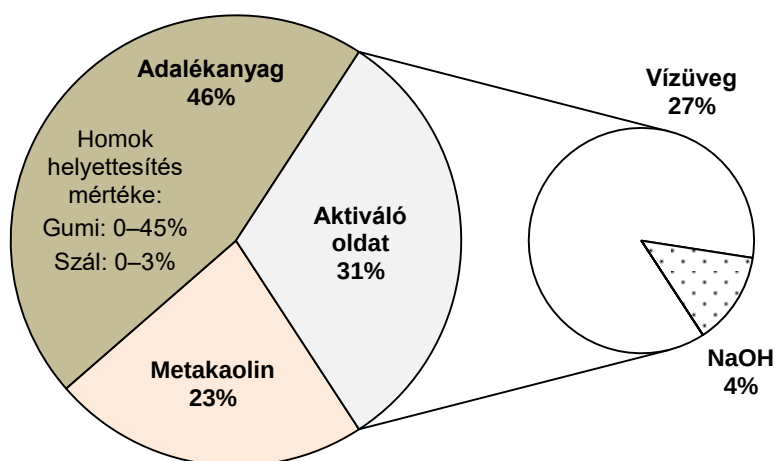
3.1. Adalékanyagot tartalmazó habarcsok/kompozitok előállítása

Az AAC próbatestek előállításához először kimértem a szükséges kiindulási anyag (metakaolin, illetve kohósalak) mennyiséget, majd ehhez hozzáöntöttem a szobahőmérsékletre hűtött aktiváló oldatot. A bekeverés során azonos körülményeket biztosítottam, vagyis a kiindulási anyag-alkáli oldat masszát 1 percig 900 min^{-1} -es fordulatszámon homogenizáltam, majd ezt követően adagoltam (1:2-es kiindulási anyag:adalékanyag tömegarány mellett) a homok/gumiőrlemény/kaolingyapot szál finom aggregátumot. Az így kapott masszát tovább homogenizáltam szabványhomok és

gumi esetén szintén 1 percen keresztül, kaolinyapot szálaknál pedig további 2 percig azonos keverési sebesség mellett.

A kész masszát 30x30 mm-es, henger alakú PVC formákba töltöttem, majd környezeti körülményeket ($21\text{--}23\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $\text{RH} = 50 \pm 10\%$) alkalmazva tároltam. A mintákat 1 napos korban kizsalcítottam, a vizsgálatokat pedig 7, illetve 28 napos korban végeztem el. A kisméretű minták mellett, megfelelően a cementeknél alkalmazott szabványos előírásoknak – EN 196-1 –, készítettem 40x40x160 mm-es méretű próbatesteket is.

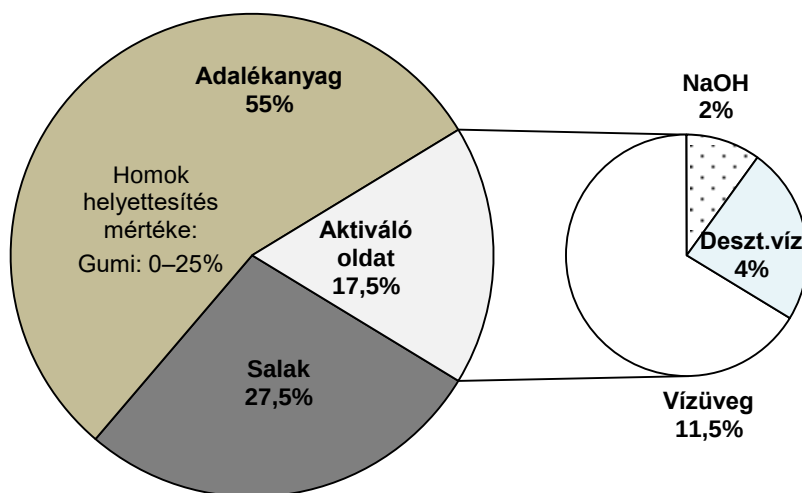
Munkám első szakaszában MK alapú AAC-eket állítottam elő, az alábbi molarányok alkalmazásával: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$, az aktiváló oldatban a nátrium szilikát és a nátrium-hidroxid tömegaránya 6,6, míg az aktiváló oldat és a metakaolin poré 1,4. Az adalékanyagként alkalmazott szabványhomok egy részét gumiőrleménnyel helyettesítettem (5-45% (m/m)). A mátrixhoz a jobb bedolgozhatóság végett betonfolyósítót (SZ) adagoltam 0,5% (m/m) mennyiségben (a kötőanyag tömegére vonatkoztatva), a gumi jobb nedvesíthetősége érdekében pedig hidrofilizáló szereket (BS, MA, X) 3,5% (m/m) mennyiségben (a gumiőrlemény tömegére vonatkoztatva). Az előállított próbatestek szilárdsági tulajdonságainak javítására szálas szerkezetű kaolinyapot adtam az AAC mátrixhoz (0,5-3% (m/m)). A MK alapú AAC-ek komponenseinek egymáshoz viszonyított arányát a 23. ábra mutatja.



23. ábra A MK bázisú AAC minták komponenseinek tömegaránya

A második kísérleti fázisban a MK alapú keveréket GGBFS alapú keverékre cseréltem és így végeztem el a gumihelyettesítést (5-25% (m/m)). Ezt követően elkészítettem az első szakaszban meghatározott optimális összetételű keveréket (10% (m/m) gumiőrlemény és 1% (m/m) kaolinyapot szál). Az alkalmazott

mólarányok a következők voltak: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,6$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1$, az aktiváló oldatban a nátrium szilikát és a nátrium-hidroxid tömegaránya 6,6, míg az aktiváló oldat és a kohósalak poré 0,6. A GGBFS alapú AAC-ek komponenseinek egymáshoz viszonyított arányát a 24. ábra mutatja.



24. ábra A kohósalak bázisú AAC minták komponenseinek tömegaránya

A továbbiakban a gumiszemcsék felület-aktiválását végeztem kémiai, illetve fizikai úton.

a) Kémiai kezelés:

A savas kezelés során a gumiőrleményt 1 percig folyamatos keverés mellett 96 % (m/m) töménységű kénsavban áztattam, majd leszűrtem. Ezt követően többszöri desztillált vizes mosással eltávolítottam a szemcsék felületén megtapadó, illetve azok pórusaiba behatolt savat. A gumi mosását semleges p_H -ig végeztem, majd azt követően kiszárítottam. A lúgos kezelés során analitikai tisztaságú, szemcsés NaOH felhasználásával készítettem 50% (m/m) koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot. A gumiszemcséket a szobahőmérsékletre hűtött oldatban folyamatos keverés alkalmazása mellett 1 órán keresztül kezeltem. Ezt követően a savas eljáráshoz hasonlóan szűrtem, semleges p_H -ig mostam, majd szárítottam a gumit. A szerves oldószeres kezelés esetén a gumiszemcséket 1 órán keresztül folyamatos keverés mellett 50 % (V/V)-os aceton oldatban áztattam, majd leszűrtem és kiszárítottam.

b) Fizikai kezelés:

A gumiszemcséket UV-A (380 nm) besugárzással kezeltem 72 órán keresztül. A fizikai kezelés másik módja egy 24 órán keresztüli, laboratóriumi szárítószekrényben végzett 80 °C-os hőkezelés volt.

A harmadik kísérleti fázisban az általam előállított, hulladékbázison felépülő AAC kompozit releváns fizikai tulajdonságait hasonlítottam össze egy, a kereskedelmi forgalomban kapható klasszikus portlandcement (CEM I) és egy klinker-takarékos kohósalakcement (CEM III/B) jellemző értékeivel. A vizsgálatok során a minták tárolási körülményeit változtattam: szobahőmérsékletű laboratóriumi atmoszféra (T_{sz} atm: 21–23 °C and $50 \pm 10\%$ RH), illetve víz alatti tárolás (T_{20} víz). Az utolsó fázisban készített keverékek tömegszázalékos összetételét a 8., míg az egyes sorozatok kísérleti paramétereit a 9. táblázat tartalmazza.

8. táblázat A harmadik sorozat keverékei szilárd frakcióinak összetétele (% (m/m))

	CEM I	CEM III/B	AAC kompozit
Cement	25,0	8,5	-
GGBFS	0	16,5	33,3
Homok	75,0	75,0	59,3
Gumi	-	-	6,7
Kaolingyapot szál	-	-	0,7

9. táblázat Gumihulladékkal adalékolt AAC kompozitok kísérleti paramétereit

Kiindulási anyag	Mennyiség, %(m/m)		Adalék	Gumifelület módosításának módja	Tárolási mód	Próbatest mérete (mm)
	Gumi (G)	Kaolingyapot (K)				
I MK	0, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45	0,0	-	-	T_{sz} atm	ø30x30
	10	0,0	SZ, BS, MA, X			
	0,0	0,0; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 3,0	-			
II GGBFS	0, 5, 10, 25	0,0; 1,0	-	savas, lúgos, szerves oldószer, UV-A, T_{80}	T_{sz} atm	ø30x30
	10	0,0	-			
	10	1,0	-			
III CEM I CEM III/B	-	-	-	-	T_{sz} atm, T_{20} víz	ø30x30, 40x40x160
	-	-	-			
	-	-	-			

3.2. Adalékanyag-mentes, habosított AAC-ek előállítása

Az aktiváló oldatot az adalékanyagot tartalmazó AAC próbatesteknél ismertetett módon (3.1. alfejezet) készítettem el. Az aktiváló oldat nátrium-szilikát modulusa ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 1,2, a Na_2O mennyisége a száraz MK tömegére vonatkoztatva pedig

29,4% (m/m) volt. Az AAC habok előállításakor az alábbi molarányokat alkalmaztam: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3$. Először kimértem a szükséges metakaolin mennyiségét, majd ehhez hozzáöntöttem a szobahőmérsékletre hűtött aktiváló oldatot. A bekeverés során azonos körülményeket biztosítottam, vagyis a kiindulási anyag-alkáli oldat masszát 5 percig 900 min^{-1} -es fordulatszámon homogenizáltam, majd ezt követően adagoltam a különböző szappanosító szereket (S). Az így kapott masszát tovább kevertettem szintén 5 percen keresztül 1200 min^{-1} -es fordulatszámon, végül hozzáöntöttem a H_2O_2 oldatot (H), amivel 1 percig 600 min^{-1} -es fordulatszámon folytattam a homogenizálást.

A kész masszát 35x35, illetve 45x45 mm-es, henger alakú PVC formákba töltöttem, majd 24 órás környezeti körülmények közötti ($T = 21\text{--}23^\circ\text{C}$ és $\text{RH} = 50 \pm 10\%$) pihentetést követően 75°C -on, 24 órán át hőkezeltém zárt mintatartókban (Bai és szerzőtársai munkássága nyomán [133]). A habokat 2 napos korban zsáluttam ki, fizikai tulajdonságaikat pedig 7 napos korban határoztam meg.

A habosított AAC-ek esetén, csak úgy, mint a „tömör” mintáknál a kísérleti munka több szakaszból tevődött össze, amelyek részleteit a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat AAC habok kísérleti paraméterei

	S:H arány	H_2O_2 koncentráció (% (m/m))	Próbatest mérete (mm)	Meghatározás tárgya	Vizsgált paraméter
I	2:1	0-30	$\varnothing 35 \times 35$	fizikai tulajdonságok	stabilizáló szer típus, habosítószer mennyiség
II	2:1	4,5	$\varnothing 35 \times 35$	anyagszerkezeti jellemzők, szervesanyag- tartalom	mosás, szárítás, égetés hatása
III	2:1 $\rightarrow$ 0,05:1	4,5	$\varnothing 35 \times 35$	szervesanyag- és repedésmentes állapotot befolyásoló tényezők	olajtartalom csökkentés, mosási paraméterek, MK részleges cseréje GGBFS-kal, tárolási és hőkezelési körülmények
IV	0,01:1	4,5	$\varnothing 45 \times 45$ ből vágott $\varnothing 45 \times 15$	fotokémiai aktivitás	égetési hőmérséklet

Munkám első szakaszában az AAC massa tömegére (MK+aktiváló oldat) vonatkoztatva rögzítettem a stabilizáló szer (S), valamint a habosítószer (H) mennyiségét ($S = 0,2 \cdot (\text{MK} + \text{aktiváló oldat})$, $H = 0,1 \cdot (\text{MK} + \text{aktiváló oldat})$) és változtattam a H_2O_2 oldat koncentrációját (0-30% (m/m)-os oldatok, sorra 3% (m/m)-onkénti

hígítással). A releváns fizikai tulajdonságok figyelembevételével köztes koncentrációkat is alkalmaztam (4.5 és 7.5% (m/m)).

A második kísérleti fázisban az előző szakasz eredményei alapján optimumként megválasztott, napraforgó étolajjal és 4,5% (m/m)-os H_2O_2 oldattal készült (2:1-es S:H arány) AAC habokat a bennük maradó felesleges szervesanyag-tartalom eltávolítása érdekében folyamatos üzemű mosásnak vettem alá (80 °C, 1 óra), majd 40 °C-on szárítottam 1 hétig, végül 600 °C-on hőkezelttem. A mosás előtti (me), mosás utáni (mu) és égetést követő (eu) állapotokban vizsgáltam a minták anyagszerkezeti jellemzőit. Ennek során meghatározásra kerültek a kialakuló polimer szerkezet kötésviszonyai (FT-IR), a fázisösszetétel (XRD) és a morfológiai sajátságok (SEM). A próbatestek szervesanyag-tartalmának nyomon követése CHNS elemanalízissel történt.

Kísérleteim során számos probléma adódott: olajkicsapódás a már megkötött próbatestek felületén, pórusokban rekedő szappan és glicerín-molekulák, felületi hajszálrepedések és belső mikrorepedések. A harmadik kísérleti fázisban ezen problémák megoldását tűztem ki célul. A bevitt olajtartalom minimalizálása érdekében a napraforgó étolaj: H_2O_2 oldat arányt változtattam (2:1; 1,5:1; 1:1; 0,5:1; 0,25:1; 0,1:1 és 0,05:1 S:H arány). A pórusokban lévő szappan és glicerín molekulák eltávolításának érdekében módosítottam a mosási paramétereket, az eredeti folyamatos üzemű mosást, szakaszos üzeműre váltottam (80 °C, ½ óránkénti vízcsere). A zsugorodási hajlam csökkentése érdekében az AAC masszában a MK egy részét GGBFS-kal helyettesítettem (10-50% (m/m)). A repedések megszüntetése érdekében a tárolási körülményeket változtattam: szobahőmérsékletű laboratóriumi atmoszféra ($T=21-23\text{ °C}$ és $\text{RH}=50 \pm 10\%$), illetve víz alatti tárolás ($T=21-23\text{ °C}$). A mintákból hőkezelés hatására bekövetkező gyors nedvesség eltávozást a kiindulási hőkezelési paraméterek változtatásával, valamint a mintatartók nyitott/zárt (NM/ZM) állapotával kívántam mérsékelni:

1. 24 h/21–23 °C, majd 24 h/75 °C ZM,
2. 24 h/40 °C ZM,
3. 24h/60 °C ZM,
4. 24h/60 °C NM,
5. 1h/80 °C ZM, majd 4h/80 °C NM.

4. Vizsgálati módszerek

4.1. Szemcseméret-eloszlás

A kiindulási anyagok szemcseméret-eloszlását és annak mediánját (D50) Fritsch „Analysette 22 Next Nano” típusú lézeres granulométerrel határoztam meg. A készülék nedves diszpergáló egységgel és ultrahangos káddal van ellátva, a mérések elvégzése egy 532 nm-es hullámhosszon működő zöld lézer segítségével a Fraunhofer-féle elhajlási elv alapján történik, a mérési tartomány pedig 0,01-3800 μm közötti. A vizsgálatok megkezdése előtt a megfelelő diszpergálás elérése és szemcsék közti aggregáció megszüntetése érdekében a berendezés 30 s-ig az ultrahangos keverővel és szivattyúval ellátott vizes kádban kezelte a mintákat.

4.2. Ásványi összetétel meghatározása

A kiindulási anyagok és az előállított AAC-ek minőségi és mennyiségi fáziselemzése Philips PW 3710 típusú röntgendiffraktométerrel készült, $\text{CuK}\alpha$ (50 kV, 40 mA) sugárzás, $0,02^\circ$ $2\Theta/\text{s}$ sebesség (2Θ 10–70° tartományban) és grafit monokromátor alkalmazásával. A készülék vezérlése és az adatok gyűjtése X’Pert Data Collector programmal történt. A kristályos fázisok és az amorf hányad mennyiségének meghatározásához belső standard-es módszert alkalmaztam, amely során 0,9000 g porított mintához (maximális szemcseméret $<63 \mu\text{m}$) 0,1000 g ZnO-t adagoltam. A spektrumok felvételét követően a belső standard (ZnO) pontos mennyiségének ismeretében – Rietveld analízis segítségével – a minőségi információnyerés mellett az egyes fázisok tömegszázalékos eloszlását is meg tudtam határozni. A röntgendiffraktogramok kiértékeléséhez és a Rietveld analízis elvégzéséhez X’Pert Highscore Plus programot és ICDD PDF-2 referencia adatbázist használtam. A kristályos fázisok meghatározásához a 11. táblázatban szereplő röntgenkártyákat használtam.

11. táblázat A kristályos fázisok azonosításához felhasznált röntgenkártyák

Kristályos fázis	Röntgenkártya azonosító
Akermanit	01-087-0046
Brownmillerit	01-074-3673
Krisztobalit	00-039-1425
Kvarc	00-033-1161
Merwinit	00-035-0591

4.3. Kémiai összetétel meghatározása

A kiindulási alumino-szilikát források kémiai összetételének meghatározása Philips Axios PW 4400/24 típusú hullámhossz-diszperzív röntgenfluoreszcens analizátor segítségével, olvasztásos minta előkészítés alkalmazásával történt.

4.4. Morfológiai vizsgálat

A kiindulási anyagok és az előállított AAC-ek morfológiai vizsgálata FEI/ThermoFisher Apreo S típusú pásztázó elektronmikroszkóp (kisvákuum üzemmód) és számítógép által vezérelt képalkotó rendszer segítségével történt. A gyorsítófeszültség értéke visszaszórt elektronos (BSE) képalkotás esetén 20 kV, míg szekunder elektronos (SE) esetén 10 kV volt. A minták elemösszetétele EDAX AMETEK Octane Elect plus típusú energiadiszperzív röntgenanalizátor segítségével került meghatározásra, 20 kV gyorsítófeszültség és 180 s adatgyűjtési idő alkalmazásával.

4.5. Szerkezetvizsgálat

Az előállított próbatestek computed tomography (CT) felvételei Nikon XT H 225 ST típusú röntgentomográfal és a hozzá tartozó VG Studio 3.4 szoftver segítségével készültek. A mérések során 160 kV gyorsítófeszültséget és 85 μ A katódáramot alkalmaztam (1250 projekció/felvétel, projekciónként 2 felvétel, 500 ms adatgyűjtési idő).

4.6. Nyomó- és hajlítószilárdság meghatározása

Az előállított AAC próbatestek szilárdsági tulajdonságait az adalékanyagot tartalmazó próbatestek esetén azok nyomó- és hajlítószilárdságával, míg habosított minták esetén csak a nyomószilárdsággal jellemeztem. A mérések kivitelezéséhez CONTROLS Automax5 típusú berendezést alkalmaztam. A vizsgálat megkezdése előtt valamennyi próbatest felületét síkra és párhuzamosra csiszoltam. A teszteket a vonatkozó cement szabványnak – EN 196-1 – megfelelően 2 400 (nyomószilárdság), illetve 50 N/s (hajlítószilárdság) terhelési erő alkalmazásával 7 és 28 napos korban végeztem el, azonban a minták mérete egyes esetekben eltért a szabványtól ($\varnothing$ 30x30, illetve $\varnothing$ 35x35mm-es hengereket is vizsgáltam a szabványos méretű próbatestek mellett). Valamennyi keverék esetén három párhuzamos mérést végeztem és habok esetén a 7 napos, kompozitok esetén pedig a 28 napos átlag szilárdság értékeket

közöltem. A henger alakú próbatestek nyomószilárdságát a 11. egyenlet alapján számoltam.

$$\sigma_{ny} = \frac{F}{A} = \frac{4 \cdot F}{d^2 \cdot \pi} \quad (11)$$

ahol σ_{ny} – a próbatest nyomószilárdsága, N/mm² = MPa,

F – a terhelő erő, N,

A – a nyomott felület, mm²,

d – a próbatest átmérője, mm.

4.7. Ciklikus terheléses tesztek

A szabványos méretű „tömör” AAC és klasszikus kötőanyag alapú minták hajlítószilárdság vizsgálatát követően keletkezett 2 fél darabok egyikén statikus, míg a másikon fárasztásos nyomószilárdsági tesztek végeztem. A mérés kivitelezéséhez Instron 5967 típusú kétoszlopos szakítógépet alkalmaztam, amelynek felső méréshatára terhelés szempontjából 30 kN. A terhelő erőt a normál nyomószilárdság mérésnél alkalmazott értéknek, 2.400 N/s-nak, a maximális terhelést pedig a 28 napos korban kapott nyomószilárdsági érték 1/3-ának választottam meg. A ciklusok száma 10.000 volt.

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

A kezeletlen és kezelt gumiőrlemények, illetve az AAC habok FT-IR vizsgálata platina ATR adapterrel ellátott Perkin Elmer Spectrum Two típusú készülék segítségével történt. A mérések során 512 spektrum átlagolásával vettem fel a reflektancia spektrumot (hullámszám a Kubelka-Munk egység függvényében).

4.9. Keménység vizsgálat

A gumi minták Shore A keménységének meghatározása Mitutoyo HH-336-11 típusú digitális durométerrel történt az ASTM D 2240 és ISO 868 szabványnak megfelelően.

4.10. Testsűrűség, vízfelvétel, látszólagos porozitás meghatározása

Az előállított „tömör” AAC próbatestek testsűrűségét a minták tömegének és geometriai méretéből számolt térfogatának hányadosa adta. Habosított AAC-ek esetén testsűrűség, vízfelvétel és látszólagos porozitás értékeket Archimedes módszerével határoztam meg.

4.11. Hővezetőképesség meghatározása

A habok hővezetési tényezőjét a nem-egyensúlyi, azon belül az átmeneti síklap-hőforrású módszer egy módosított változatával (MTPS) határoztam meg az ASTM-D7984 előírásai szerint. A mérések kivitelezéséhez C-Therm TCi berendezést alkalmaztam, amelynek mérési tartománya 0,002-220 W/mK. A vizsgálatokhoz a minták felületét síkra csiszoltam, a szabaddá vált pórusokba került port pedig eltávolítottam.

4.12. Pórusméret-eloszlás

A habok pórusméret-eloszlását Keyence VHX-2000 típusú digitális fénymikroszkóp segítségével határoztam meg. A mérés előtt a minták keresztmetszetét síkra csiszoltam. A pórusméret-eloszlást 100 db pórusátmérő átlagolásával határoztam meg.

4.13. Termogravimetriai analízis

A minták optimális égetési hőmérsékletének megállapítása érdekében termogravimetriai (TG) analízist alkalmaztam, amely során 300 mg-nyi mintát vizsgáltam. A TG görbéket Q 1500D típusú derivatográf segítségével vettem fel, 10 °C/perc fűtési sebesség, levegő atmoszféra és korund referencia minta alkalmazása mellett. A méréseket 20-1000 °C tartományban végeztem.

4.14. Szervesanyag-tartalom meghatározása

A minták szervesanyag-tartalmának nyomon követése Carlo-Erba EA 1108 típusú CHNS-O elemanalizátor segítségével történt. A meghatározásra használt technika a kvantitatív „dinamikus ívégetés” módszerén alapul. A méréseket ön kapszulák, 1020 °C-os égető reaktor és tiszta oxigénnel dúsított hélium áram alkalmazása mellett végeztem. A keletkező gázokat a készülék töltött gázkromatográfiás oszlopon választotta el, mennyiségüket pedig hővezetőképesség detektorral (TCD) határozta meg (mérési idő: 7 perc, tartomány: 100 ppm-100%).

4.15. Fajlagos felület vizsgálat

A habok fajlagos felület értékei egyponthoz Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszerrel kerültek meghatározásra MICROMERITICS gyártmányú Flowsorb II. 2300 típusú fajlagos felületmérő készülék segítségével.

4.16. Fotokatalitikus kísérletek

A Ø45x45 mm-es próbatesteket fűrész segítségével 3-3 darabra vágtam, majd a kapott 1,5 mm magas korong alakú minták UV sugárzással szembeni ellenállóképességét és fotokémiai aktivitását vizsgáltam oxálsav bomlásán keresztül. A kísérleteket mágneses keverőt alkalmazva (600 rpm) 400 ml térfogatú főzőpohárban hajtottam végre, ami $200\text{ cm}^3\ 10^{-3}\text{ M}$ koncentrációjú oxálsav oldatot és a mintát tartalmazta egy speciálisan erre a célra kialakított mintatartó egységben (25a ábra). A fényforrást a folyadékszinttől 10 cm távolságra helyeztem el (25b ábra).



(a)

(b)

25. ábra A fotokatalitikus kísérletek a) mintatartó egysége és b) mérési elrendezése

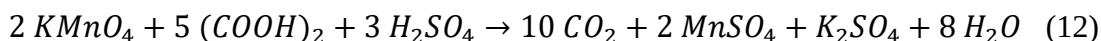
Fényforrásként egy 60W-os UV LED lámpát használtam, amelynek emissziós maximuma 390 nm-nél található. Annak érdekében, hogy a LED lámpa maximális teljesítményen működjön, a kísérletek megkezdése előtt 20 perccel bekapcsoltam, majd a végén ellenőriztem a fényintenzitását. A korongokat a mérés első órájában „sötétben” (UV besugárzás nélkül) tartottam, hogy szobahőmérsékleten kialakuljon az adszorpciós-deszorpciós egyensúly, majd ezt követően 7 órán keresztül UV sugárzásnak tettem ki azokat. A besugárzás előtt és alatt meghatározott időközönként (ld. 12. táblázat) $1\text{--}1\text{ cm}^3$ mintát vettem az oldatokból, hogy meghatározzam azok oxálsav koncentrációját.

12. táblázat Az AAC habok fotokatalitikus kísérleteinek mintavételezési programja

Mintavétel ideje (min)	Oxálsav koncentráció
0	kiindulási
30	adszorpciót követően megmaradt
60	
80	UV fény hatására el nem bomlott
100	
120	
150	
180	
240	
300	
360	
420	
480	

4.17. Oxálsav koncentráció meghatározása

A fotokémiai kísérletek során vett 1 cm³ mintához a savanyítás érdekében 2 cm³ 10% (m/m) kénsav oldatot adtam, majd 10 cm³ desztillált vízzel hígítottam és permanganometriás titrálással meghatároztam az oldatok aktuális oxálsav koncentrációját. A titráláshoz használt kálium-permanganát mérőoldat koncentrációja 2,66·10⁻⁴ M volt. Az oxálsav és a kálium-permanganát savas közegben lejátszódó reakciója 60°C felett a 12. egyenlet alapján írható le.



4.18. Teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása

Az AAC habokból kioldódó teljes szerves széntartalom meghatározása Shimadzu gyártmányú TOC-L CPN típusú analizátor segítségével történt. A készülék az összes széntartalom (TC), valamint a szerves széntartalom (TIC) meghatározására alkalmas, amelyek különbsége megadja a minták TOC tartalmát. A TC mérés alapja a magas hőmérsékletű katalitikus oxidáció (680 °C, platina katalizátor), míg a TIC mérése egy savas bontás (10%-os foszforsav oldat). Mindkét esetben a keletkező/felszabaduló CO₂ mennyisége nem-diszperzív infravörös detektor (NDIR) segítségével mérhető.

5. Vizsgálati eredmények és értékelésük

A „hulladékból haszon” elv követése mentén kísérleti munkám során egy hulladék bázison felépülő, hulladékkal adagolt AAC kompozit és egy habosított szerkezeti elem

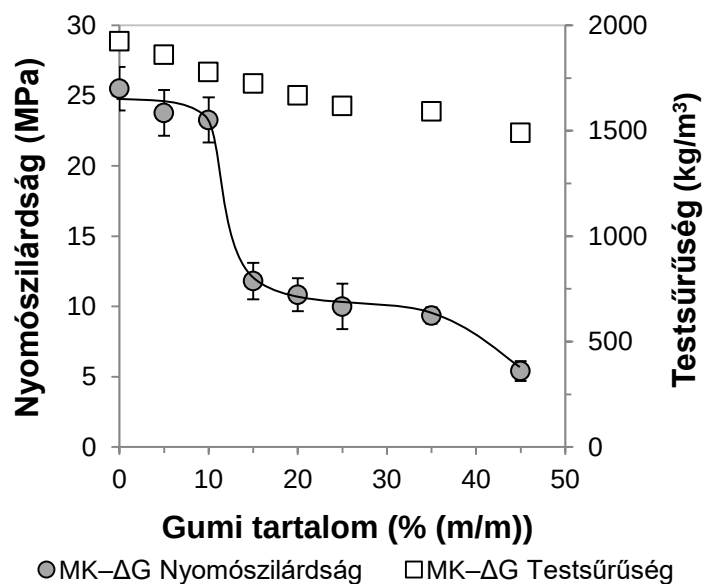
fejlesztésével foglalkoztam. A továbbiakban ezen két anyagrendszerre bontva mutatom be az elért eredményeimet és azok értékelését.

5.1. *Gumihulladékkal adalékolt AAC kompozitok*

A peremfeltételek beállítását egy szennyeződésektől mentes, tiszta alumino-szilikát forrás, az új-zélandi kaolin kalcinálásával nyert metakaolin (MK) segítségével végeztem el. A kísérleti paraméterek optimalizálását követően a modellanyag alapú keveréket őrölt, granulált kohósalak (GGBFS) alapú keverékre cseréltem (ld. 3.1 alfejezet 23. és 24. ábrái) annak érdekében, hogy hulladékbázison felépülő AAC-eket állítsak elő. A gumihulladékkal adagolt AAC kompozitok statikus és dinamikus terheléssel szembeni ellenállását klasszikus kötőanyagokkal hasonlítottam össze, a vizsgálathoz CEM I 42,5 N jelű portlandcement és CEM III/B 32,5 N-LH/SR jelű kohósalakcement felhasználásával készítettem próbatesteket.

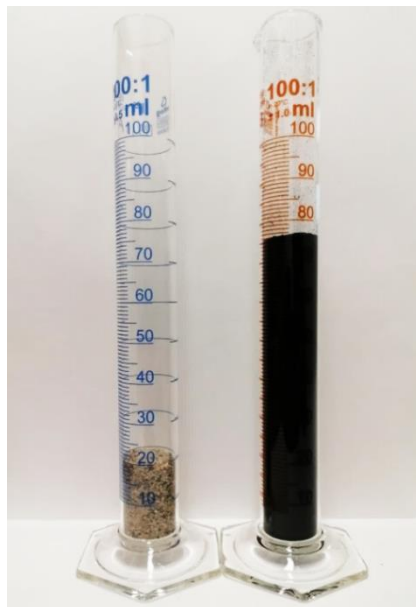
5.1.1. *Modellkísérletek eredményei*

Kísérleteim első fázisában MK alapú AAC mintákat állítottam elő az adalékanyagként alkalmazott szabványhomok egy részének gumiőrleménnyel (G) való helyettesítésével (ld. 3.1 fejezet 9. táblázat). A gumi mennyiségének növelésével a masszák egyre morzsalékosabbá és nehezebben megmunkálhatóvá váltak. A 26. ábra mutatja a kapott nyomószilárdsági és testsűrűség értékeket.



26. ábra MK bázisú AAC-ek nyomószilárdságának és testsűrűségének változása a gumitartalom függvényében

A kontroll minták (gumiőrleményt nem tartalmazó) vonatkozó értékei (25,5 MPa és 1925 kg/m³) a gumi mennyiségének növelésével szigorúan monoton csökkennek. A diagramon 2 meredekebb esésű rész figyelhető meg, az egyik 10, a másik pedig 35% (m/m) gumitartalmat követően. Az első töréspontig (G=10) 10%-ot közelítő (7-9%) szilárdságcsökkenés tapasztalható, amit a középső szakaszban (ΔG=15-35) egy drasztikusabb, csaknem 60%-os visszaesés követ, végül G=45-nél a kezdeti értéknek már csak az 1/5-e (5,4 MPa) mérhető. Annak elismerése mellett, hogy az AAC mátrix képes nagy mennyiségű gumihulladék megkötésére és ezáltal meg lehet valósítani könnyített építőelemek ($\rho_{\text{test}} \leq 2000 \text{ kg/m}^3$, $\sigma_{\text{nyomó}} \geq 3 \text{ MPa}$) előállítását, fontos megjegyezni, hogy jelen kutatás célja olyan kötőanyag kialakítása, amely a későbbiekben alkalmas lehet teherbíró aljzatként funkcionálni. Ehhez az általam alkalmazott paraméterek mellett a gumihulladék 10% (m/m)-ban való felhasználása javasolt. Habár ez a mennyiség a homok/gumi aggregátum tömegének csak kisebb részét képezi, az abszolút térfogata nagy. A 27. ábra jól szemlélteti a további kísérletekhez használt 10% (m/m) gumiőrlemény és az azonos tömegű homok közti térfogatbeli különbséget.

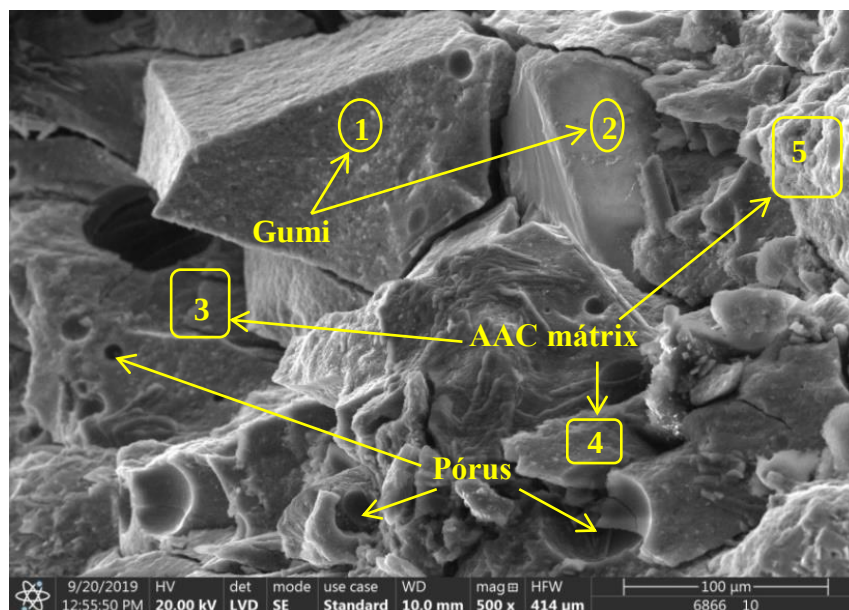


27. ábra Azonos tömegű homok és gumiőrlemény közötti térfogatkülönbség

A gumiszemcsék saját szilárdsága lényegesen kisebb mind az aggregátum, mind a mátrix szilárdságánál, azonban az AAC rendszerbe kevert mennyisége (10% (m/m)) nem okozza a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságok drasztikus romlását; a vonatkozó minták nyomószilárdsága 23,3 MPa, testsűrűsége pedig 1779 kg/m³.

A kontroll minták szilárdsági értékének ($G = 0$, adalékmentes: 25,5 MPa) közelítése/elérése érdekében a 10% (m/m) gumitartalmú AAC kompozit esetén adalékszerek alkalmazásával próbáltam javítani a gumi és az AAC mátrix kompatibilitását. A gumihulladék alkalmazása rontja az AAC masszák bedolgozhatóságát, amit szuperplasztifikátor (SZ) adagolásával kívántam javítani. Klasszikus kötőanyagrendszerben (hagyományos portland cement – OPC) történő alkalmazása esetén a betonfolyósító szilárdságnövekedést eredményez [101]. Annak érdekében, hogy az AAC rendszerre gyakorolt hatását megvizsgáljam, készítettem egy gumimentes, szuperplasztifikátort tartalmazó keveréket ($G=0$, SZ). Az OPC-hez hasonlóan ebben az esetben is kedvező hatással bír az adalékszer, $\sim 1,5$ szerez növekedést tapasztaltam a kiindulási kontroll minta értékeihez képest (25,5 $\rightarrow$ 38,0 MPa). Várakozásaimmal ellentétben azonban a gumitartalmú minták nyomószilárdságán a szuperplasztifikátor nem javított, sőt $\sim 30\%$ -kal csökkentette azt az adalékmentes mintához képest ($G=10$, SZ: 15,6 MPa, $G=10$, adalékmentes: 23,3 MPa).

Míg cementek és gumimentes AAC-ek esetén a polikarboxilát-éter alapú folyósító szer diszpergáló és sztérikus hatása javítja a bedolgozhatóságot, és így a szilárdságot, addig a gumi hozzáadása gátolja a folyósító szer hatásmechanizmusát. Hidrofób jellegükből adódóan a gumiszemcsék bekeverés során taszítják a vízbázisú aktiválószer, így az elégtelen nedvesítés hatására tökéletlen marad a mátrix/gumi érintkezés és légzárványok, pórusok képződnek (SEM elemzés, 28. ábra).



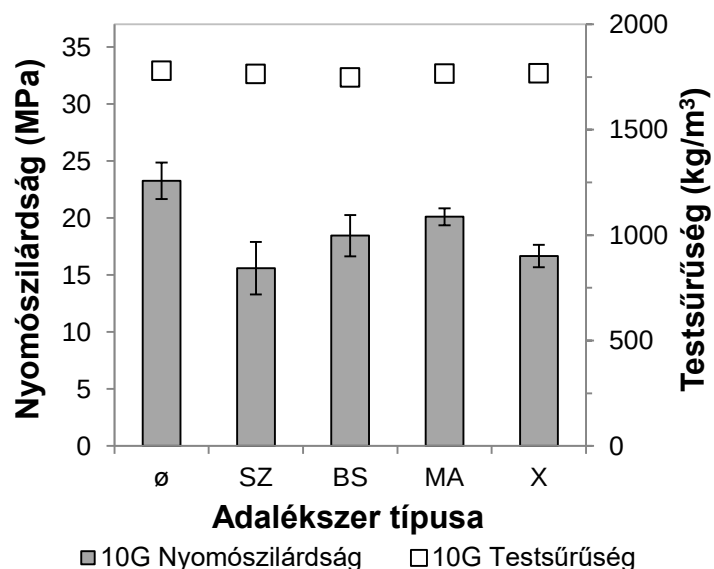
28. ábra Gumival adalékolt (10% (m/m)) MK alapú AAC minta SEM felvétele
(A számok az elemanalízis során vizsgált területeket jelölik.)

A gumiszemcsék és a mátrix azonosítása energiadiszipatív röntgenanalízis segítségével történt, a mérés során kapott eredményeket a 13. táblázat összegzi.

13. táblázat Gumival adalékolt MK alapú AAC minta elemösszetétele (% (m/m))

Vizsgált terület	C	S	O	Na	Al	Si
1	81,36	2,05	12,35	2,96	0,52	0,76
2	86,22	2,12	9,75	0,97	0,32	0,62
3	-	-	46,44	11,02	15,22	27,32
4	-	-	47,26	13,07	15,47	24,20
5	-	-	47,13	13,17	15,58	24,12

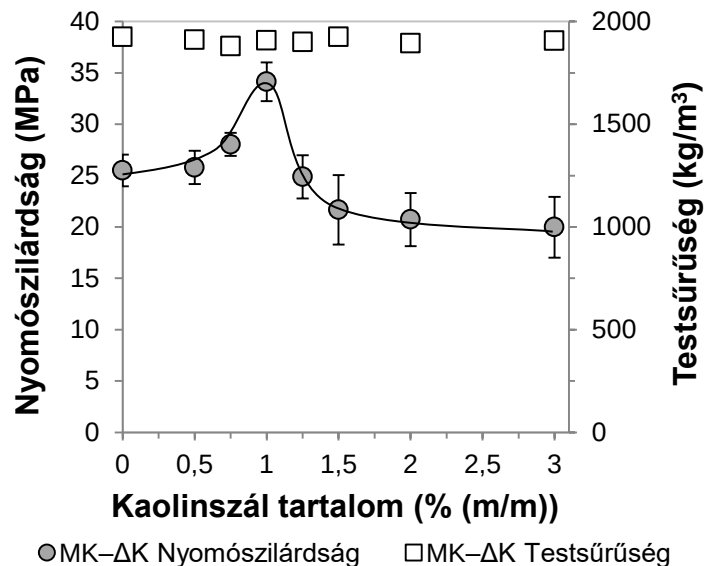
A szuperplasztifikátort és gumiőrleményt egyaránt tartalmazó próbatest mikroszerkezetének vizsgálata során egyértelművé vált, hogy a mátrix és a gumiszemcsék közti nedvesítés nem elégséges, így a továbbiakban a gumi felületaktiválását tűztem ki célul, amelyhez a műanyagiparban gyakran használt és bevált borostyánkősavat (BS), maleinsav-anhidridet (MA), valamint xilolt (X) használtam. A 29. ábra eredményei alapján megállapítható, hogy ezen hidrofilizáló szerek ez esetben nem hatásosak, mindhárom adalék alkalmazása szilárdságcsökkenéshez vezet (BS: -20%, MA:-15%, X:-30%). Megállapítható tehát, hogy a gumiadalékolt AAC rendszerben a betoniparban és a műanyagiparban bevált adalékanyagok alkalmazása nem vezet eredményre.



29. ábra Az adalékszerek MK alapú AAC-ek fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatása

A szilárdság növelése érdekében szálerősítést alkalmaztam. Azért választottam a hulladék kaolingyapottból származó szálakat, mert azok összetétele közel áll a mátrix

összetételéhez, mindkettő felépítésében alapvetően Si és Al ionok vesznek részt ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molarány a kaolinszál esetén 1,8, MK-nál pedig 2,5), így feltételezhetően kielégítő kompatibilitás érhető el. Kezdetben gumiőrlemény hozzáadása nélkül készítettem különböző száltartalmú keverékeket, a mérési eredményeket a 30. ábra mutatja.



30. ábra Szálerősítés MK bázisú AAC-ek fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatása

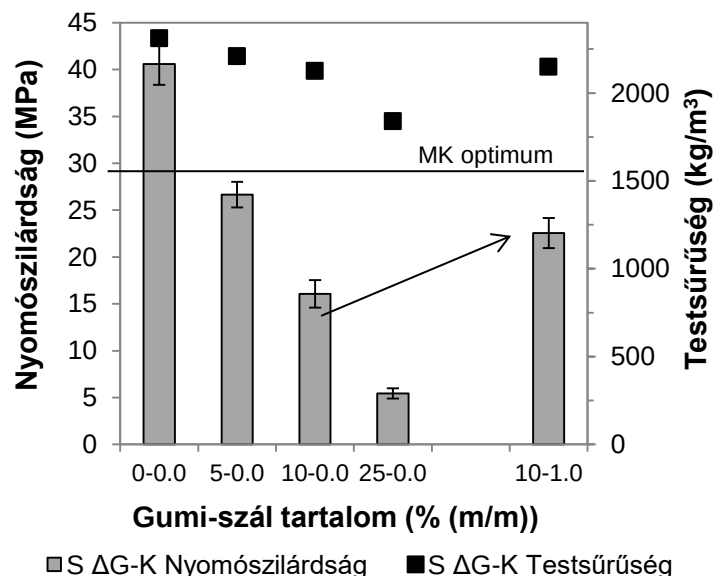
A nyomószilárdsági értékek egy maximumon átívelő görbét adnak, a legjobb eredmény 1% (m/m) száltartalom alkalmazása esetén érhető el, ekkor a kontroll mintához képest ~35%-os növekedés tapasztalható (25,5 → 34,1 MPa). A száltartalom további növelése szilárdságcsökkentő hatással bír, amit a szálak összetapadása és azok mátrixban való inhomogén eloszlása okoz. Ez utóbbi a szálak mennyiségének növelésével együtt járó szál-eloszlási nehézségeknek tulajdonítható. Ganesh és Muthukannan [100] hasonló jelenséget tapasztalt üvegszállal erősített pernye és salak alapú AAC mintáik előállítása során: a szálak hozzáadása növelte a mátrix merevségét, ami a habarcs térfogatának 1%-át meghaladó mennyiség esetén szálösszetapadást, ezáltal nehezebb bedolgozhatóságot eredményezett. Munkám során felmerült bennem, hogy az üveges állapotú szálak lúgos közegben esetleg degradálódhatnak. Ezt a feltételezést azonban kísérlettel cáfoltam, a szálakat tömény NaOH oldatban tartottam 28 napon keresztül, azonban oldódást, tömegvesztést nem tapasztaltam.

Az első kísérletsorozat legjobb eredményeit adó összetételeket tekintve, készítettem egy adalékszer-mentes AAC keveréket, amiben az aggregátum 10% (m/m)-át hulladék gumiabroncsból származó gumiőrleménnyel, 1% (m/m)-át pedig kaolingyapot szálakkal

helyettesítettem. Az előállított kompozit nyomószilárdsága 28,2 MPa, testsűrűsége pedig 1802 kg/m³. Megállapítható, hogy a gumiadalékolás okozta szilárdságcsökkenés szálerősítés alkalmazásával kompenzálható, sőt a kontroll mintához képest 20%-os szilárdság-növekedés figyelhető meg.

5.1.2. Hulladékbázison felépülő, gumihulladékot tartalmazó AAC-ek vizsgálata

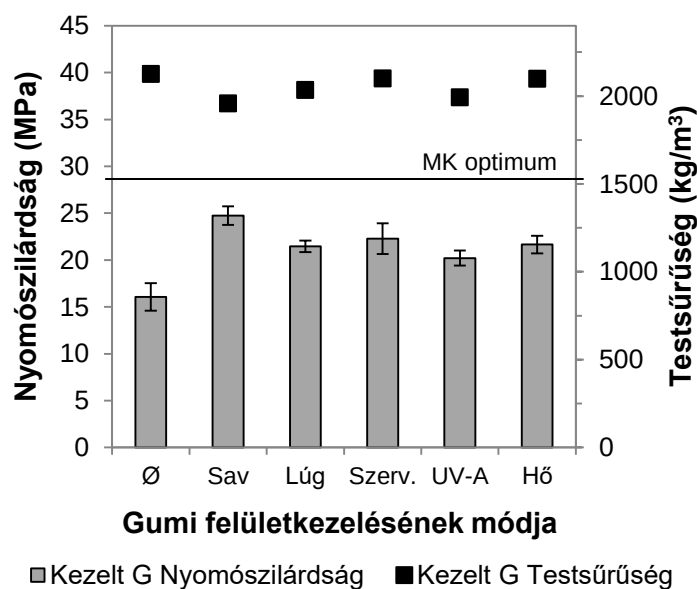
Második kísérletsorozatomban a MK alapú keveréket GGBFS alapú keverékre cseréltem, így elérve azt, hogy az AAC kiindulási anyagaként ipari hulladékanyag szolgáljon. Az összehasonlíthatóság kedvéért első lépésként készítettem egy kontroll mintát, amiben az aggregátum teljes mennyisége szabványhomok volt, majd elvégeztem a gumihelyettesítést (5, 10, illetve 25% (m/m)). Ezt követően elkészítettem az első szakaszban meghatározott optimális összetételű keveréket (10% (m/m) gumi- és 1% (m/m) száltartalom). Az eredményeket a 31. ábra mutatja. A MK esetén megfigyelt gumitartalom-szilárdság összefüggés (26. ábra), miszerint adott gumimennyiségek esetén a szilárdsági értékek szinten tarthatók, a GGBFS alkalmazásakor nem érvényesül (31. ábra). Könnyített építőelemek előállításához az általam alkalmazott paraméterek mellett maximálisan megköthető gumi mennyisége MK bázison 45% (m/m), salakos mintáknál pedig 25% (m/m). Ez utóbbinál a kontroll mintához képest ~ 90%-os szilárdságcsökkenés tapasztalható (40,6 → 5,4 MPa).



31. ábra A gumi-szál tartalom salak bázisú AAC-ek fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatása (A vízszintes vonal a modellkísérletek eredményeinek optimumát jelzi.)

A modellkísérletek során optimumnak tekintett 10% (m/m)-os gumiadalékolás ~ 60%-os visszaesést eredményez, amin azonban száladagolással (1% (m/m)) lehet javítani. Összehasonlítva az erősítés nélküli és a szálerősített minták nyomószilárdságát megállapítható, hogy a kaolingyapot alkalmazása – csakúgy, mint MK bázison – itt is előnyös, 16,1 MPa-ról 22,6 MPa-ra növelhetők az értékek. Ugyan %-ban kifejezve nagyobb arányú a növekedés, mint amit MK-os rendszernél tapasztaltam (40 vs. 20%), a végső érték azonban alulmarad az első kísérletsorozat optimumához képest. A későbbiekben erre a 10% (m/m)-ban gumit és 1% (m/m)-ban kaolin szálakat tartalmazó mintára AAC G néven fogok hivatkozni.

A MK-os rendszernél tapasztalt, mátrix és gumiőrlemény közti kompatibilitás a salak-bázisú AAC-eknél sem megfelelő. Szakirodalmi áttekintésem során azt tapasztaltam, hogy OPC, nagy sűrűségű polietilén, illetve polipropilén mátrixú kompozitok esetén a gumiőrlemény felületének kezelésével ez a probléma orvosolható [102-104], aminek a hatására a szilárdsági értékek is javulhatnak. Ebből kiindulva a gumiszemcséket öt különböző módon kezeltem: savban (H_2SO_4), lúgban ($NaOH$), illetve szerves oldószerben (aceton) történő áztatás, UV besugárzás, valamint hőkezelés 80 °C-on. A vonatkozó eredményeket a 32. ábra mutatja.

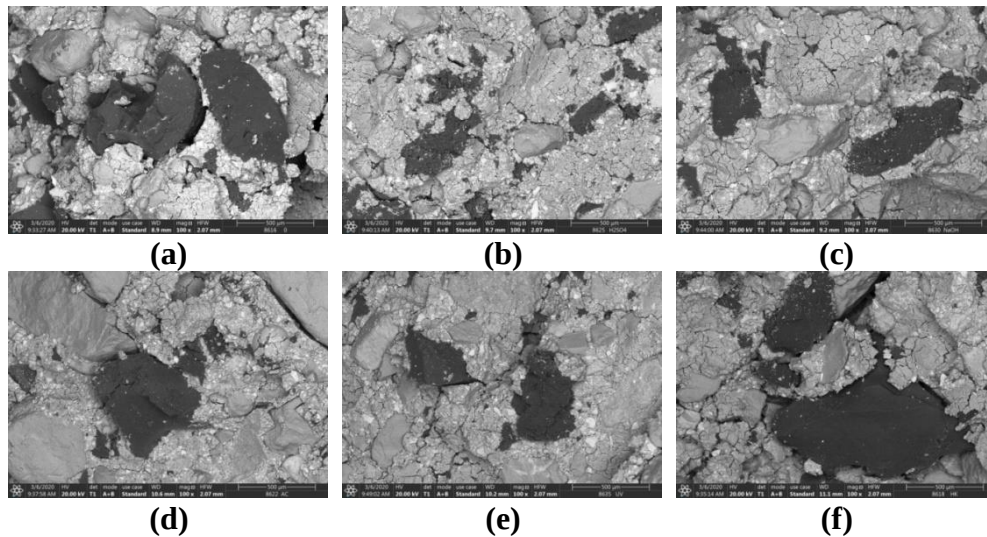


32. ábra A gumiszemcsék előkezelésének AAC-ek fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatása (A vízszintes vonal a modellkísérletek eredményeinek optimumát jelzi.)

A kezeletlen mintához (Ø) képest, az összes eljárás hatásosnak bizonyult, amelyek közül a kénsavval kezelt gumiőrleményt tartalmazó próbatestek szilárdsága lett a

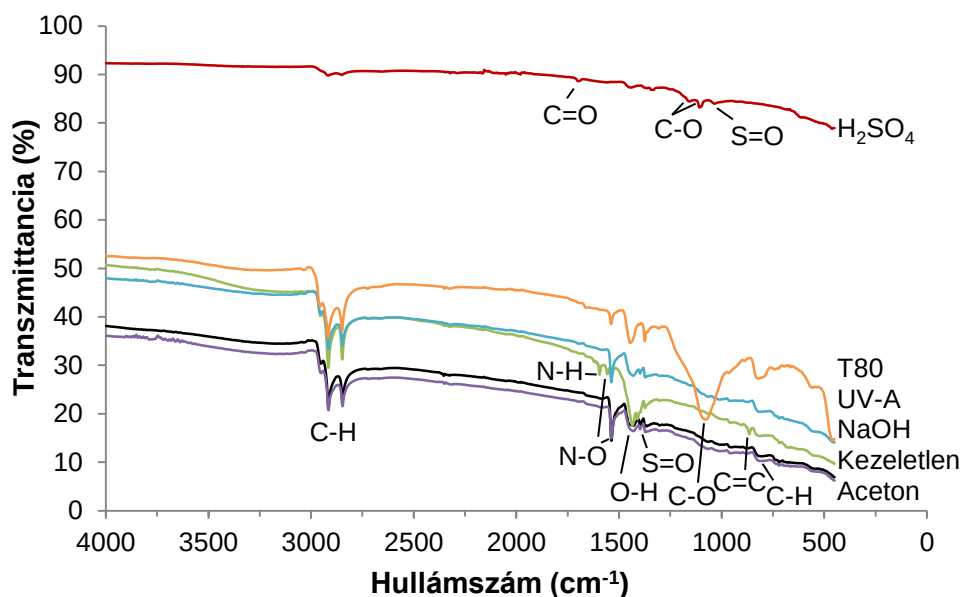
legjobb. Ekkor közel 55%-kal sikerült javítani a kiindulási értéket (16,1, → 24,8 MPa), míg a többi kezelési technikával kisebb mértékű, 25-40%-os növekedés érhető el.

A próbatestek morfológiai vizsgálatakor (33. ábra) megfigyelhető, hogy a különböző előkészítési módokkal a gumiőrlemény és a mátrix közti tapadás elősegíthető, ami alapvetően meghatározza a kompozit viselkedését.



33. ábra A különböző módon kezelt gumi és a mátrix közötti tapadás
(a: kezeletlen, b: H₂SO₄, c: NaOH, d: aceton, e: UV-A sugárzás és f: hőkezelt)

A különböző módon kezelt gumiszemcsék alkalmazásakor tapasztalt fizikai változások értelmezésére FT-IR vizsgálatokat végeztem (34. ábra). Colom és munkatársai [103] arról számoltak be, hogy a felületmódosító eljárások bizonyos esetekben új funkciós csoportok kialakulásához vagy régiek eltűnéséhez vezethetnek. Kísérleteim során egyértelművé vált, hogy az egyes kezelések nem csupán fizikailag befolyásolják a gumihulladék sajátságait, hanem jelentős átalakulásokat okoznak a gumiszemcsék kémiai kötéseiben is. Az újonnan megjelenő C=O, C-O, valamint C=C kötések (1730-1690, 1150-1080, illetve 880-840 cm⁻¹) hozzájárulnak a módosított gumiszemcsék saját szilárdságának növeléséhez, ami elősegítheti a kialakuló kompozit mechanikai tulajdonságainak javulását. Ennek bizonyítására elvégeztem a kezeletlen és kezelt gumik Shore A keménységének vizsgálatát, az eredményeket az 14. táblázat tartalmazza.



34. ábra A kezeletlen és kezelt gumiőrlemények FT-IR spektrumai

14. táblázat Kezeletlen és kezelt gumiőrlemények Shore A keménysége

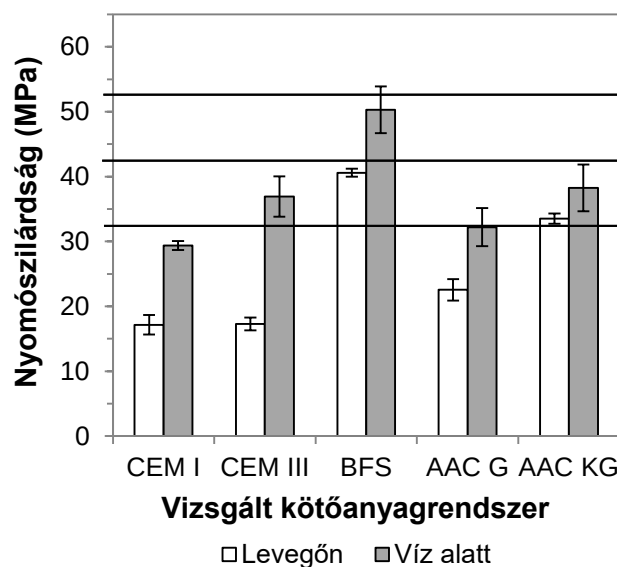
	Gumi kezelésének módja					
	Kezeletlen	H ₂ SO ₄	NaOH	Aceton	UV-A	Hőkezelés
Shore A keménység	49,1	54,7	50,1	51,3	51,1	53,0
Változás (%)	-	11,5	2,1	4,5	4,2	8,0

Minden kezelt gumiminta keménysége megnőtt a kiindulási értékhez képest, a legjelentősebb változás a kénsavval való kezelésnél figyelhető meg (11,5%). Ez az eredmény egybevág a kompozitok nyomószilárdsági vizsgálatánál kapott eredményekkel.

Annak bizonyítására, hogy a kaolinyapot szálak adagolása a kénsavval kezelt gumiőrlemény alkalmazása (G=10) mellett is hatásos, készítettem szálerősített (K=1) keveréket is. A vonatkozó minták nyomószilárdsága 33,5 MPa, ami 35%-os növekedést jelent a szálerősítés nélküli és közel 50%-os növekedést az azonos körülmények mellett előállított, kezeletlen gumiőrleményt tartalmazó AAC kompozit szilárdságához képest (24,8 MPa, illetve 22,6 MPa). Továbbá ~20%-kal meghaladja az első sorozat optimumának értékét is (28,2 MPa). A továbbiakban erre a mintára AAC KG néven fogok hivatkozni.

5.1.3. Az összehasonlító vizsgálatok eredményei

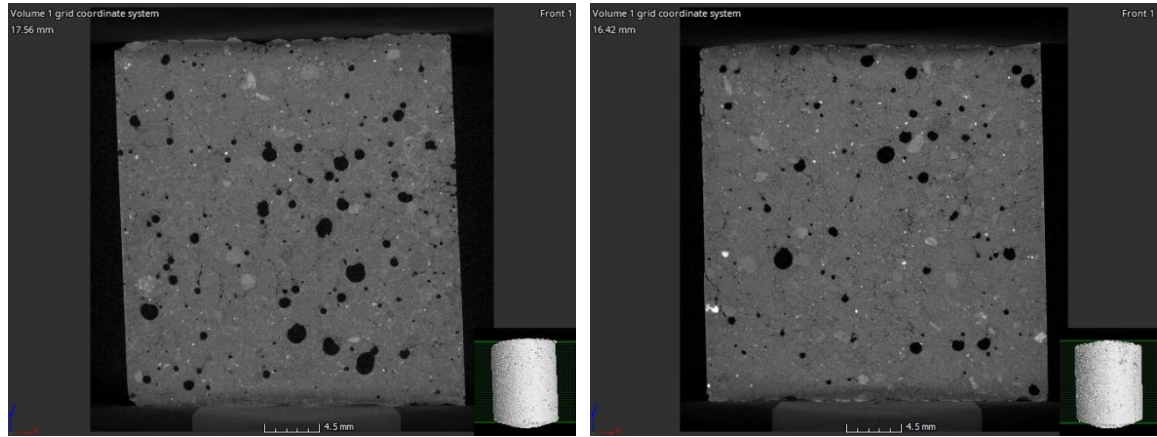
Kísérleteim harmadik fázisában a GGBFS alapú rendszerek (tisztán salak = BFS, AAC G, illetve AAC KG) fizikai tulajdonságait hasonlítottam össze klasszikus kötőanyagok (CEM I 42,5 N portlandcement = CEM I, valamint CEM III/B 32,5 N-LH/SR kohósalakcement = CEM III) releváns értékeivel. A vizsgálat során azonos minta előkészítési, tárolási, vizsgálati körülményeket biztosítottam. Mivel az AAC-ekre nincsenek érvényben lévő szabványos előírások, így első körben minden keverék esetén 30x30 mm-es, henger alakú próbatesteket készítettem, bekeverést követően kizárólag kézi tömörítési módot alkalmaztam, majd a mintákat a formából való eltávolítást követően levegőn, szobahőmérsékleten tároltam (35. ábra).



35. ábra A tárolási körülmények hatása a próbatestek nyomószilárdságra
(A vízszintes vonalak az EN 197-1 szabvány szerinti szilárdsági osztályokat jelzik.)

A 35. ábrán jól látható, hogy az alkalmazott technológiai paraméterek mellett a hulladékanyag alapú minták jobb szilárdsági sajátosságokkal rendelkeznek, mint a másik kettő, cement alapú anyagrendszer. Azonban meg kell jegyezni, hogy a klasszikus kötőanyagok felületén az idő előrehaladtával számos hajszálrepedés keletkezett, amit nagy valószínűséggel a felületen bekövetkező dehidratációs folyamat okozhat. Annak érdekében, hogy felderítsem a repedések jellegét (felületi vagy az egész szerkezetet behálózó), röntgentomográf (CT) segítségével elkészítettem a minták 3D vizsgálatát, majd a rekonstrukció után vizsgáltam a minták belső szerkezetét. A 36. ábrán jól látható, hogy a felületen keletkezett repedések behatolnak a minták belsejébe, továbbá azok a szerkezetben jelenlévő pórusok körül is megjelennek. Mind a

pórusok, mind pedig a repedések szilárdságcsökkentő hatással bírnak, ami magyarázza a szabvány értékhez képesti eltérést (CEM I esetén 42,5 MPa helyett 17,2 MPa, CEM III esetén 32,5 MPa helyett 17,3 MPa).



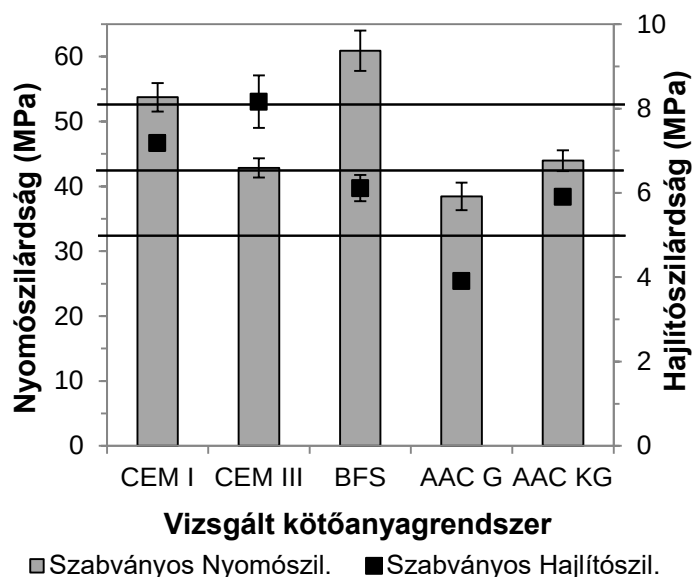
(a)

(b)

36. ábra A CEM I (a) és CEM III (b) jelű minták felületi és belső repedései

Amennyiben a mintákat (továbbra is a 30x30 mm-es hengerek) – az EN 12390-2 szabvány előírásainak megfelelően – víz alatt tároljuk, a nedvességtartalom elegendő mind a kötési, mind pedig a szilárdulási mechanizmushoz, így a repedezettségre való hajlam megszüntethető. Salakos AAC rendszer esetén az említett repedezési problémát nem tapasztaltam, azonban kérdés, hogy amennyiben a próbatesteket a cementhabarcsokra vonatkozó szabványos körülmények között tároljuk, úgy milyen eredményt kapunk. A 35. ábrán látható, hogy minden kötőanyagrendszer esetén előnyös a minták víz alatt tartása, de a tárolás módjától függetlenül a kapott szilárdsági értékek a levegőn való tároláshoz hasonló tendenciát mutatnak. A második kísérletsorozat optimumának tekintett AAC KG jelű minta szilárdsága az új körülmények alkalmazásával 15%-kal növelhető (33,5 → 38,3 MPa). Ebből egyértelműen megállapítható, hogy az AAC-ek esetén is előnyös a víz alatti tárolás alkalmazása.

A CEM I jelzésű próbatestek továbbra sem érik el a termékszabványban (EN 197-1) előírt második szilárdsági osztály értékét (42,5 MPa). Azonban meg kell jegyezni, hogy ez a követelmény a szabványos módon és méretben (40x40x160 mm-es hasáb) elkészített mintákra vonatkozik. Tekintve, hogy az eddig elvégzett vizsgálatok a kisméretű darabok felhasználásával történtek (ø30x30 mm-es henger) fontosnak tartottam a méretnövelés elvégzését a hulladék-bázisú AAC rendszer esetén is. A vizsgálatok eredményeit a 37. ábra mutatja be.

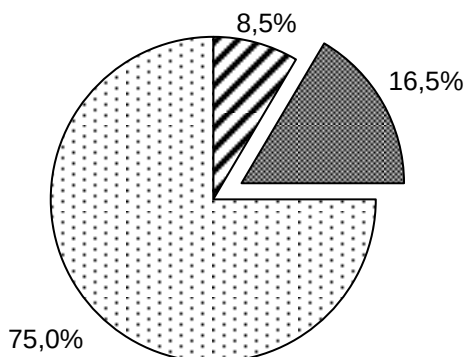


37. ábra Szabványos módon és méretben készített, ill. tárolt minták szilárdsági értékei

Minden összetételre vonatkozó szilárdság javult a szabványos méret alkalmazásakor, a CEM I-es jelűé a legkiemelkedőbb (29,4 → 53,7 MPa, ~80%), a másik négy rendszeré nagyjából azonos mértékű (15-20%). Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a vizsgált klinker-takarékos, zöld cementhez (CEM III) képest, csupán hulladékanyagok felhasználásával sikerült olyan összetételt kidolgoznom (AAC KG), aminek a nyomószilárdsága (44,0 MPa) meghaladja a kohósalakcement szabvány szerint megkövetelt (32,5 MPa) és általam mért tényleges szilárdsági értékét (42,9 MPa) is. Az említett két kötőanyagrendszer szilárd komponenseinek egymáshoz viszonyított arányát a 38. ábra mutatja.

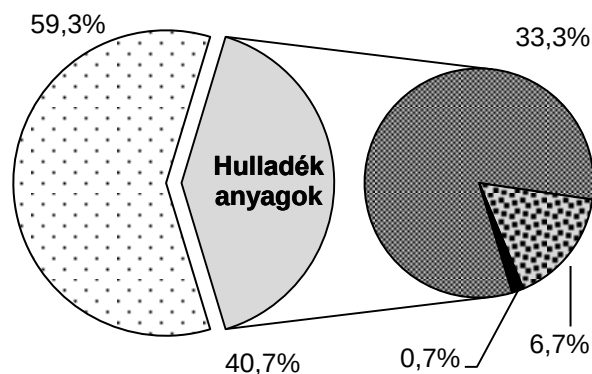
Kohósalakcement alapú habarcs

□ Cement ■ Salak □ Homok



AAC kompozit

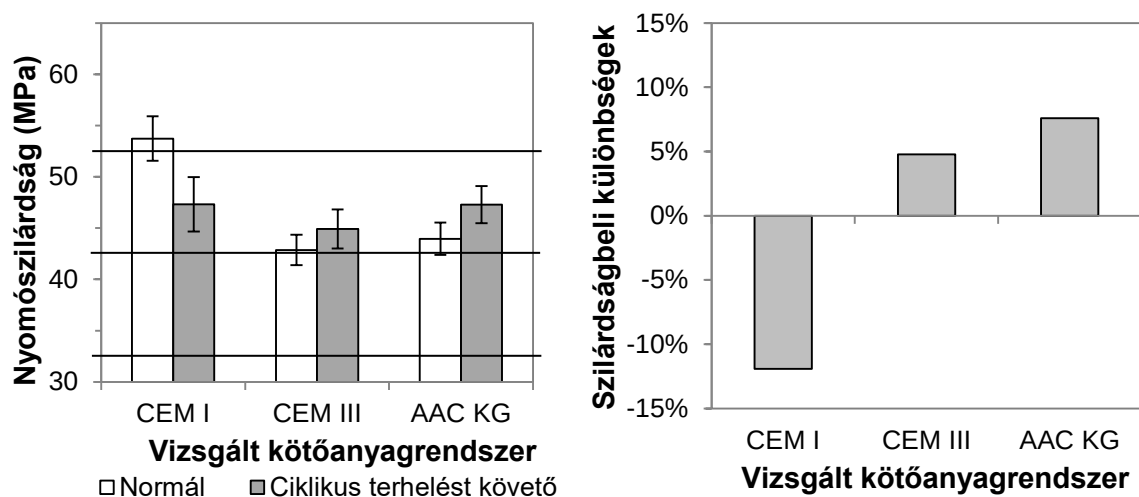
■ Salak □ Homok ■ Gumi ■ Kaolinszál



38. ábra A kohósalakcement alapú habarcs és az AAC kompozit szilárd frakciójának összetételei

A 38. ábra alapján látható, hogy míg a kohósalakcementből készült habarcs hulladékanyag tartalma 20% (m/m) alatti, addig az AAC kompozit meghaladja a 40% (m/m)-ot. Továbbá a gumiőrlemény és a kaolingyapot szálak együttes alkalmazásával az adalékanyagként használt kvarchomok mennyisége ~15% m/m)-kal csökkenthető.

Az összehasonlító vizsgálat utolsó fázisaként a CEM I, CEM III és AAC KG jelű mintákat ciklikus terhelésnek vetettem alá annak érdekében, hogy kiderítsem a klasszikus kötőanyagok és az általam előállított kompozit szilárdsága milyen mértékben változik a fárasztó igénybevétel hatására. A szabványos méretben elkészített mintáknak meghatároztam a hajlítószilárdságát, majd a mérés után keletkezett 2 fél darabok egyikét statikus nyomószilárdsági vizsgálatnak, míg a másikat ciklikus terhelésnek vettem alá (terhelő erő: 2.400 N/s, maximális terhelés: statikus nyomószilárdsági érték 1/3-a, ciklusszám: 10.000). A ciklikus terhelési teszt végeztével ezeken a darabokon is végrehajtottam a statikus nyomószilárdsági vizsgálatokat (39. ábra). A CEM I jelű minták fárasztást követő maradó szilárdsága ~10%-kal csökkent a kiindulási értékhez képest, míg a másik két kötőanyagrendszeré kismértékben nőtt (5, illetve 8%). Az eltérő eredmények a kiindulási komponensek különbözőségére vezethető vissza. Mind a kötőanyagként alkalmazott salak, mind pedig az adalékanyag minőségű gumiőrlemény javíthatja a végtermék ciklikusan ismétlődő mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképességét. Előbbi a puccolános aktivitás és a részecskeméretéből adódó filler hatás együttesével, utóbbi pedig rugalmas tulajdonságaival járul ehhez hozzá.



39. ábra A normál és a ciklikus terhelést követő nyomószilárdsági értékek közötti különbségek (A vízszintes vonalak az EN 197-1 szabvány szerinti szilárdsági osztályokat jelzik.)

Ahogyan azt a szakirodalmi összefoglalóban taglaltam, OPC alapú kötőanyagok esetén gyakran alkalmaznak hulladék abroncsból származó gumiőrleményt a kötőanyagrendszer ismétlődő igénybevétellel szembeni ellenállásának növelésére [41,86,96,99]. Azonban a rendelkezésre álló források többsége megjegyzi, hogy a gumi és a mátrix között kompatibilitásbeli különbségek adódnak. Az említett problémát az AAC KG jelű mintáim esetén a kénsavval való kezeléssel orvosoltam (33b ábra, 14. táblázat), azonban ez csak részben magyarázza a ciklikus terhelést követő maradó szilárdság javulását. A gyakorlati tapasztalataim azt mutatták, hogy ismétlődő nyomó igénybevétel hatására a sztirol butadién gumi felkeményedik, ezzel növelve annak saját szilárdságát. AAC-ben történő alkalmazásakor feltételezhetően ez a folyamat szintén lejátszódik, így járulva hozzá a kialakuló kompozit mechanikai tulajdonságainak javulásához.

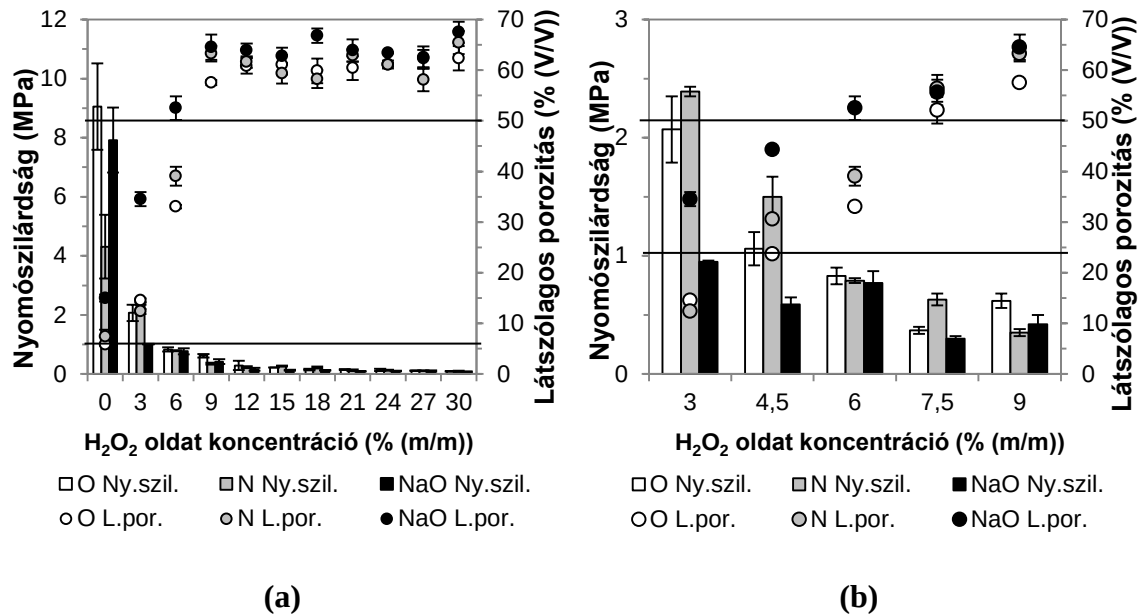
Jól látható, hogy az AAC/gumi/kaolingyapot-szál kompozit kielégítő fizikai sajátságokat mutat, ami nem csak a szilárdsági értékekben mutatkozik meg, hanem a ciklikus terheléssel szembeni ellenálló-képességben is. Ezen sajátságok alkalmassá tehetik nem csak statikus, hanem ismétlődő terhelésnek kitett helyeken szerkezeti anyagként történő alkalmazásra. Elmondható tehát, hogy sikerült olyan hulladék bázisú kompozit anyagrendszert kialakítani, aminek a mechanikai tulajdonságai versenyképesek a klasszikus kötőanyagokéval.

5.2. Habosított AAC-ek

5.2.1. MK bázisú AAC habok fizikai tulajdonságai

Kísérleteim első fázisában rögzített stabilizálószer : habosítószer arány (S:H=2:1) alkalmazása mellett állítottam elő MK alapú AAC habokat H_2O_2 oldat koncentrációjának változtatásával (3-30% (m/m)). Referenciaként készítettem „tömör” mintákat is (0% (m/m) H_2O_2), ahol az S:H=2:1-es arány megtartása végett a szükséges H_2O_2 oldat mennyiségét desztillált vízzel helyettesítettem. Akár hőszigetelő sajátságú szerkezeti anyagokról, akár katalizátorhordozókról legyen szó, a terméknek rendelkeznie kell értékelhető nagyságú szilárdsággal. Mivel a gázbetonból készült építőelemek legkisebb szilárdsági osztályának el kell érnie az 1,0 MPa nyomószilárdságot (GB11968-2006 szabvány előírásai szerint), így kísérleteim során ezt az értéket tekintettem mérvadónak. Céлом volt egy olyan kísérletsorozat elvégzése, ahol a különböző hab prekursorok (olívaolaj (O), napraforgó étolaj, (N), valamint

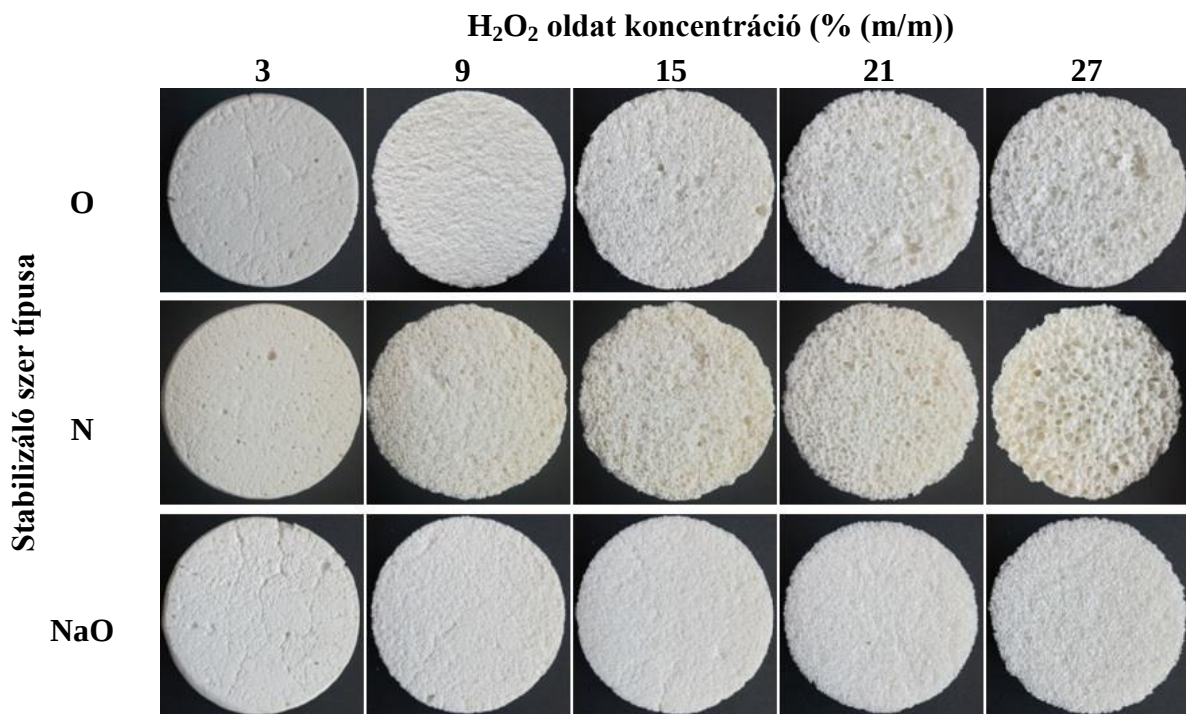
nátrium-oleát (NaO)) és a H_2O_2 együttes alkalmazásával nagy nyílt porozitású ($P_1 > 50\%$ (V/V)) és megfelelő szilárdságú ($\sigma_{nyomó} > 1$ MPa) habok állíthatók elő. A habosítószer koncentrációjának növelésével tervezetten változtatható a minták porozitása, pórusméret-eloszlása, nyomószilárdsága és hővezetőképessége (40. és 41. ábrák, valamint 15. táblázat)



40. ábra H_2O_2 oldat koncentrációjának és a stabilizálószer típusának hatása az AAC habok szilárdságára és nyílt porozitására: a) teljes (0-30% (m/m)), b) szűkített (3-9% (m/m)) tartomány (A vízszintes vonalak a kísérleti munka peremfeltételeit jelzik.)

A 40. ábra alapján megállapítható, hogy a különböző stabilizáló szerekkel előállított habok fizikai tulajdonságait mutató burkoló görbék lefutása – más-más abszolút értékekkel ugyan, de – rendkívül hasonló. Az adott H_2O_2 koncentráció alkalmazása mellett kapott abszolút értékek eltéréseit a hab prekursorok eltérő összetétele okozza. Bár mind az olívaolaj, mind a napraforgóolaj növényi eredetű zsírsav, míg előbbi az egyszerűen telítetlen láncokban gazdag, addig utóbbi a többszörösen telítetlen láncokban. A harmadik stabilizáló szer, a nátrium-oleát pedig egy egyszerűen telítetlen zsírsav, az olajsav nátrium sója. Nyilvánvaló, hogy a felhasznált zsírsavak jellege nagymértékben befolyásolja a szappan prekursorok felületaktív és habképző tulajdonságait, amelyek végső soron meghatározzák az AAC habok fizikai tulajdonságait.

A H_2O_2 oldat koncentrációjának növelésével a habok szilárdsága monoton csökken, porozitása pedig ehhez mérten monoton nő (40a ábra). A habosítószer koncentrációját nem érdemes egy bizonyos érték fölé emelni, a releváns változások kis koncentrációtartományban (3-9% (m/m)) tapasztalhatók (40b ábra). A szilárdság-porozitás kapcsolat optimalizálása érdekében köztes mérési pontokat vettem fel (4,5, illetve 7,5% (m/m)) H_2O_2 koncentrációk). Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy a H_2O_2 hígítása kedvezően hat a kialakuló pórusszerkezetre, homogénebb pórusméret-eloszlás érhető el, kevésbé aszimmetrikus pórusokkal (41. ábra).



41. ábra A H_2O_2 hígításának és a stabilizálószer típusának pórusméretre gyakorolt hatása

A 15. táblázatban közölt eredmények alapján elmondható, hogy a szilárdsághoz és porozitáshoz hasonlóan a minták hővezetőképességében is kis H_2O_2 koncentrációk esetén tapasztalhatók jelentősebb változások. 7,5% (m/m) és afölötti koncentrációk alkalmazásával már rendkívül jó hőszigetelő sajátságokkal rendelkező habok állíthatók elő, a hővezetőképesség 0,045–0,034 W/mK tartományban mozog. A táblázat vastag fekete vonala jelzi azt a határt (0,065 W/mK), ami alatt a fejlesztett AAC hab bázisú termékek – a vonatkozó ISO és CEN szabványok előírásainak megfelelően – gyakorlatilag hőszigetelő anyagnak tekinthetők.

15. táblázat H₂O₂ oldat koncentrációjának hatása az AAC habok hővezetőképességére különböző stabilizáló szerek alkalmazása mellett

H ₂ O ₂ koncentráció (% (m/m))	Hővezetőképesség (W/mK)		
	Olívaolaj	Napraforgó étolaj	Nátrium-oleát
0	0,110 ± 0,024	0,103 ± 0,027	0,073 ± 0,005
3	0,068 ± 0,010	0,099 ± 0,009	0,056 ± 0,006
4,5	0,052 ± 0,002	0,056 ± 0,007	0,048 ± 0,005
6	0,049 ± 0,002	0,051 ± 0,003	0,051 ± 0,002
7,5	0,042 ± 0,002	0,045 ± 0,003	0,045 ± 0,001
9	0,041 ± 0,001	0,041 ± 0,005	0,043 ± 0,004
12	0,042 ± 0,001	0,039 ± 0,001	0,042 ± 0,003
15	0,041 ± 0,002	0,040 ± 0,001	0,044 ± 0,005
18	0,037 ± 0,001	0,036 ± 0,001	0,037 ± 0,001
21	0,038 ± 0,001	0,038 ± 0,002	0,039 ± 0,002
24	0,037 ± 0,003	0,035 ± 0,001	0,037 ± 0,002
27	0,037 ± 0,001	0,034 ± 0,001	0,037 ± 0,001
30	0,035 ± 0,002	0,034 ± 0,001	0,035 ± 0,001

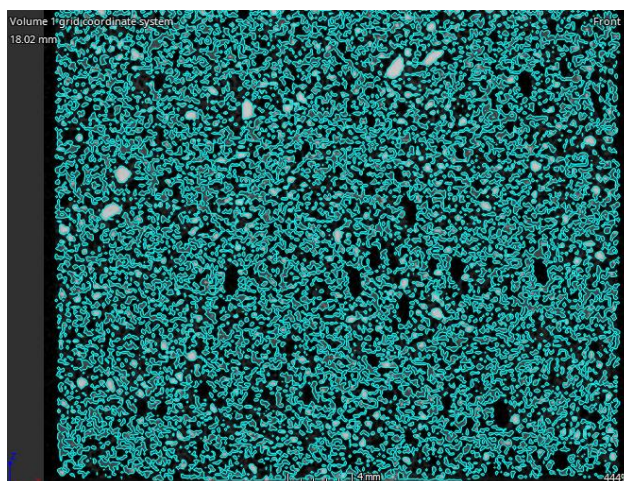
Az optimális összetétel kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy a szilárdságra vonatkozó kritérium teljesülése mellett a habok a lehető legnagyobb porozitás értékkel rendelkezzenek. Bai és munkatársai [133] a mérési eredményeik alapján megállapították, hogy az olívaolaj stabilizáló szerként történő alkalmazásával a minták előnyösebb fizikai sajátságokkal rendelkeznek, mint a napraforgó étolajjal készült társaik. Ezzel szemben a kísérleteim során ennek az ellenkezőjét tapasztaltam, szilárdság-porozitás kapcsolat tekintetében a legjobb eredményeket a napraforgó olajos minták érték el. Véleményem szerint az adott referenciában és a jelen tanulmányban közölt eredmények közötti eltérések oka egyaránt lehet az aktiváló oldat összetételének, a keverési paramétereknek, de leginkább az olajok minőségének különbözősége is.

Bár a megkívánt követelményeknek ($\sigma_{nyomó} > 1$ MPa és $P_1 > 50\%$ (V/V)) egyidejűleg egyetlen hab sem felelt meg, a napraforgó étolajjal és 4,5% (m/m) koncentrációjú habosítószerrel előállított próbatestek ígéretes jelöltjei a nagyobb hozzáadott értékű alkalmazásoknak. Mindamellet, hogy megfelelő szilárdsággal rendelkeznek (1,5 MPa), kellően nagy nyílt porozitásuk (30,6% (V/V)) miatt képesek lehetnek

katalizátorhordozóként helytállni például a fotokémiai bontási eljárásokban, továbbá hővezetőképességüket ($0,056 \text{ W/mK}$) tekintve elmondható, hogy jó hőszigetelő sajátságú szerkezeti anyagok is. Így kísérleti munkám további részében ezzel a mintával dolgoztam, amire N-4,5 néven fogok hivatkozni.

5.2.2. N-4,5 jelű hab anyagszerkezeti jellemzői

Kutatási munkám következő szakaszában az N-4,5 jelű AAC hab fizikai tulajdonságai és anyagszerkezeti jellemzői közötti kapcsolat felderítése mellett az eddigiekben elért eredmények javítását tűztem ki célul. A próbatestről készített CT felvétel (42. ábra) alapján látható, hogy az együttes habosítási eljárás összefüggő, átmenő pórusok kialakulásához vezetett.



42. ábra Az N-4,5 jelű hab pórusszerkezete

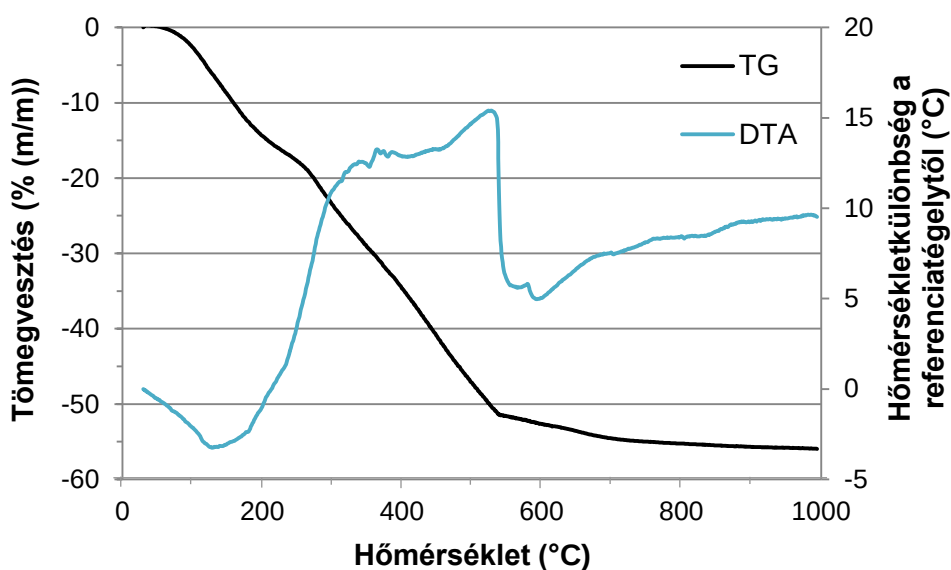
Az elszappanosítási reakció során in situ vízdoldható szappan és glicerinnmolekulák alakultak ki, amik a szerkezetben feleslegként vannak jelen. Ez a szervesanyag-tartalom gondot okozna a későbbi felhasználás tekintetében (akár hőszigetelő elemről, akár katalizátorhordozóról legyen szó), így mindenképp el kell távolítani a mintákból. Ennek megfelelő eszköze lehet egy forró vizes mosási folyamat, ami a vízdoldható komponensek eliminálása mellett lehetővé teszi az alkáli aktiválási reakció befejeződésének ellenőrzését is (a nem teljesen kondenzált AAC szerkezet érzékeny, vízben szétesik). A mintákat folyamatos üzemű mosásnak vetettem alá, aminek során 1 óra elteltével a 80°C -os mosóvíz kitisztult, habzást már nem tapasztaltam, így hatékonnak ítéltam meg az eljárást. A mintákat ezt követően 40°C -on 1 hétig szárítottam, majd szervesanyag-tartalmukat CHNS elemanalízissel vizsgáltam (16. táblázat).

16. táblázat Az N-4,5 jelű AAC hab szervesanyag-tartalma

Vizsgálat ideje	Mennyiség (% (m/m))	
	Szén	Hidrogén
Mosás előtt	23,7	4,1
Mosás után	19,1	3,6
Égetés után	5,2	0,5

Az eredmények alapján elmondható, hogy bár a mosóvíz az 1 órás ciklust követően már nem habzott, a szerkezetben továbbra is jelentős mennyiségben vannak jelen a szappan és glicerinnmolekulák (mosást követően a szerves széntartalom 19,1% (m/m)). A továbbiakban a szervesanyag-tartalom eltávolítását égetéssel kívántam megvalósítani.

Az égetési csúcshőmérséklet megállapításához a mintákon termogravimetriai analízist hajtottam végre, ami alapján elmondható, hogy 600 °C-ig a szervesanyag-tartalom kiég (43. ábra).

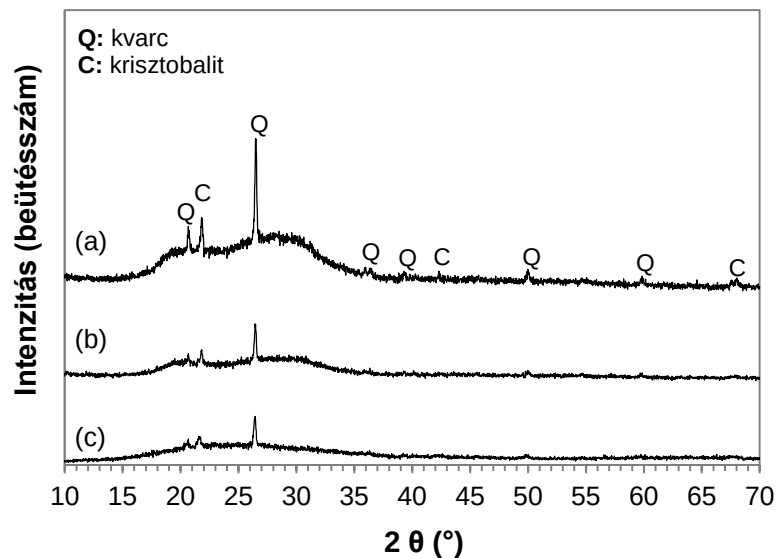


43. ábra Az N-4,5 jelű minta TG és DTA görbéi

A fűtési sebesség és a hűntartási idő nemcsak a szerves széntartalom mennyiségét befolyásolja, hanem kritikusan hat a minták zsugorodási és repedezési hajlamára is, ezért a következő kíméletes égetési programot választottam: 30°C/h fűtési sebesség 250 °C-ig, 1 óra hűntartás, majd 50°C/h fűtési sebesség 600 °C-ig, 2 óra hűntartás. Az emelt hőmérsékleten való hőkezeléssel tovább csökkenthető a habok szerves széntartalma, azonban az nem ég ki teljesen (ld. 16. táblázat – 5,2% (m/m)).

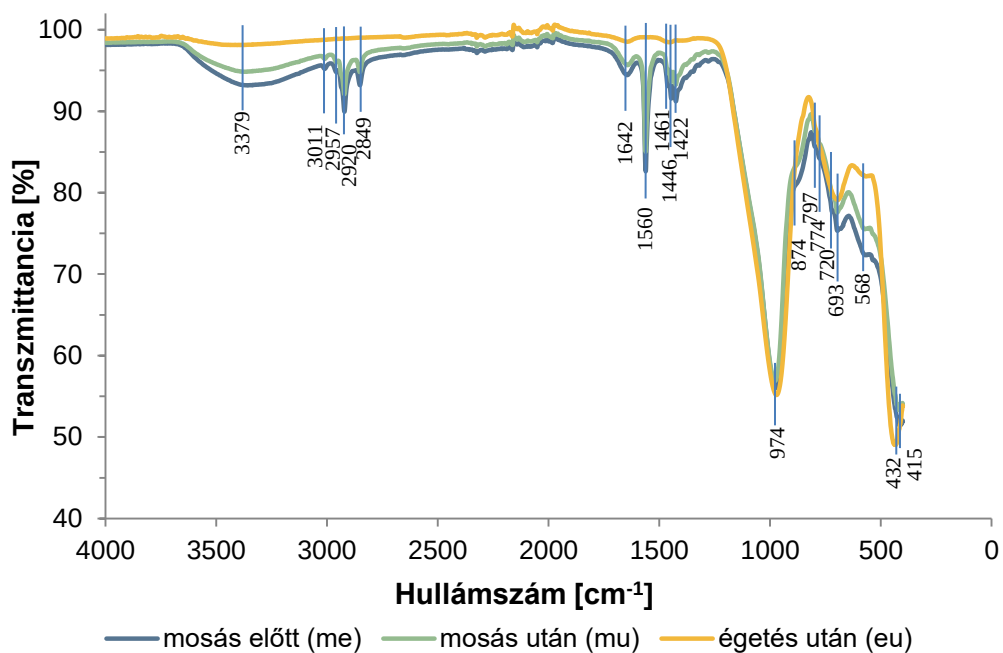
A habok anyagszerkezeti jellemzőit (XRD, FT-IR és SEM) mosás előtt (me), mosás után (mu) és égetést követően (eu) is meghatároztam. Az ásványi összetételt tekintve

(44. ábra) elmondható, hogy a fő kristályos fázis a kvarc, ami mellett kisebb mennyiségben krisztobalit is megtalálható. A $2\theta=18-32^\circ$ tartományban a szervesanyag- és CASH-gél tartalomra utaló amorf gyűrűk alakulnak ki, amik intenzitása mind a mosási, mind pedig az égetési folyamat hatására csökken, jelezve a szervesanyag-tartalom csökkenését.



44. ábra Az N-4,5 minta XRD görbéi a) mosás előtt, b) mosás után és c) égetés után

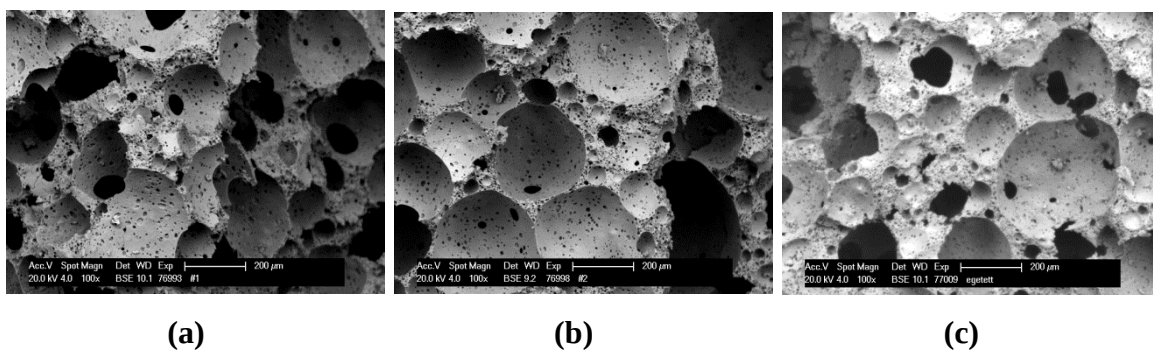
Az AAC habok esetén kialakuló polimer szerkezet kötésviszonyait a 45. ábra mutatja.



45. ábra Az N-4,5 minta mosás előtti, mosás utáni és égetés utáni FT-IR spektrumai

A minták FT-IR spektrumain szintén találtam bizonyítékot a szerves fázis jelenlétére: ~ 3010 ($=C-H$ - csoport nyújtó rezgése), ~ 2950 ($-CH_3$ csoport aszimmetrikus nyújtó rezgése), ~ 2920 és 2850 cm^{-1} ($-CH_2-$ csoport szimmetrikus, illetve aszimmetrikus nyújtó rezgése), ~ 1650 ($-C=C$ nyújtó rezgése), ~ 1560 és 1460 ($-COO-$ csoportok antiszimmetrikus nyújtási, illetve hajlító rezgései), valamint $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ körüli sávok ($-CH=CH-$ síkra merőleges deformációs rezgései) [116]. Az AAC-ekre jellemző fő ujjlenyomat sáv is megjelenik a spektrumokon: $970-1090\text{ cm}^{-1}$ körüli sáv. Mosás, de főként égetés hatására a szappan és glicerinnmolekulákra jellemző sávok kevésbé mutatkoznak meg, ami összhangban van a CHNS elemanalízis (16. táblázat) és a röntgendiffrakciós vizsgálat (44. ábra) eredményeivel.

A minták morfológiáját (46. ábra) tekintve elmondható, hogy a mikroszerkezetben sem mosás, sem pedig égetés hatására nem figyelhetők meg számottevő változások (a minták átlagos pórusmérete égetés előtt $377 \pm 140\text{ }\mu\text{m}$, égetés után pedig $367 \pm 134\text{ }\mu\text{m}$).

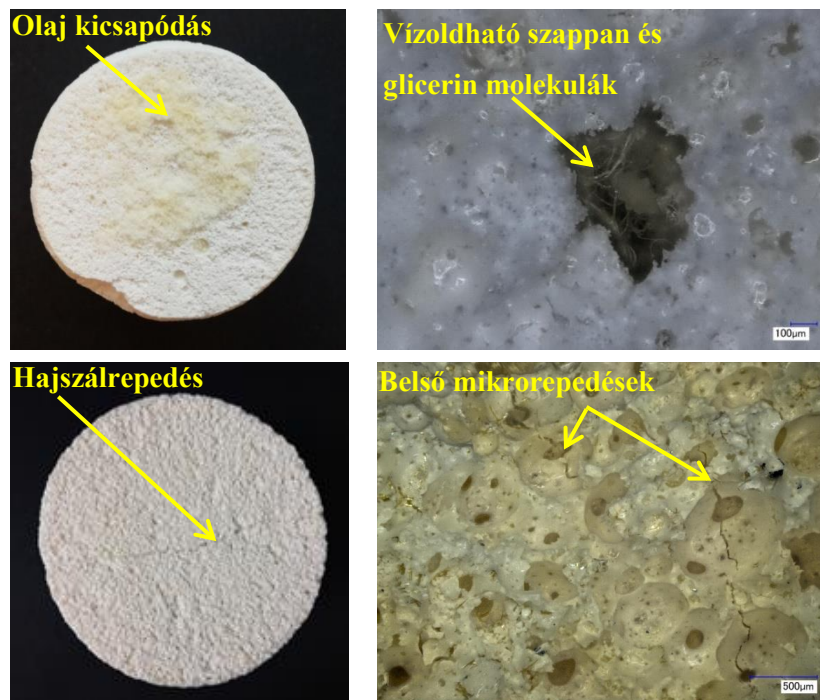


46. ábra Az N-4,5 minta SEM felvételei a) mosás előtt, b) mosás után és c) égetés után

Kísérleteim során számos probléma adódott, amelyeket a 47. ábra összegez. A próbatestek megrepedeztek, a felületi hajszáltrepedéseken túl belső mikrorepedések is megfigyelhetők, és bár szervesanyag-tartalmuk csökkent mosás, illetve égetés hatására, mégsem távolítható el teljes mértékben. A minták nagy olajtartalma (kiindulási összetétel 2:1-es olaj: H_2O_2 arány) problémát jelent: a feleslegben lévő olaj képes kicsapódni a már megkötött próbatestek felületén, az elszappanosítási reakció során keletkező vízzeloldható szappan és glicerinnmolekulák pedig a pórusokban rekednek. Láthatjuk, hogy a fellépő problémák két nagy csoportra oszthatók. Egyrészt a szerkezetben jelenlévő szervesanyag-tartalom az, ami zavart okoz, másrészt pedig az alumino-szilikát forrásként alkalmazott metakaolin szemcsék nagy vízigényéhez

párosuló száradási zsugorodás. Ennek megfelelően a megoldásra irányuló törekvéseimet is két részre bontottam:

- I. a habosítási eljárás során alkalmazott olajtartalom csökkentésével és a mosási paraméterek módosításával a szervesanyag-tartalom minimalizálása,
- II. a MK kohósalakkal történő részleges helyettesítésével, illetve a bekeverést követő hőkezelési paraméterek változtatásával pedig a repedésmentes állapot elérése volt a célom.

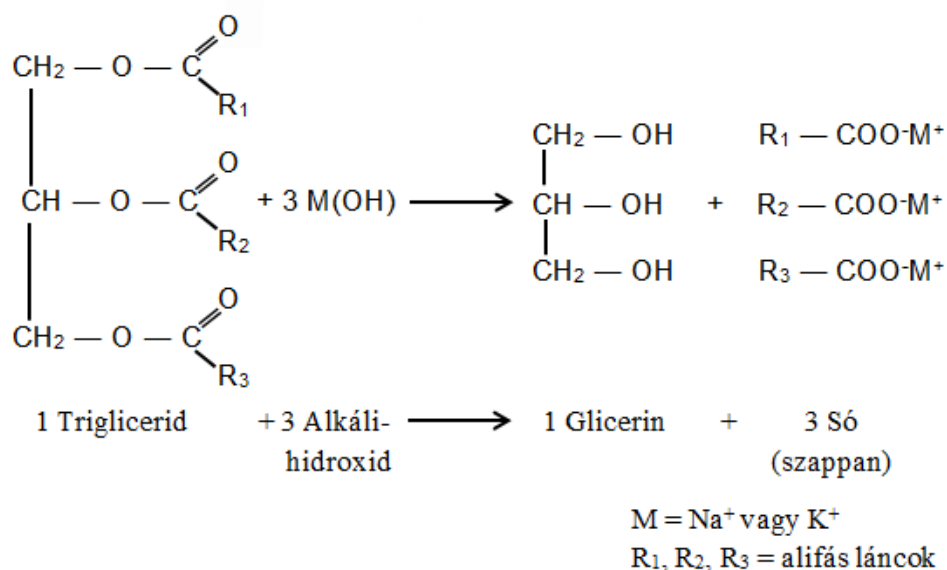


47. ábra A kísérletek során fellépő problémák

5.2.3. Szervesanyag- és repedésmentes habok fejlesztése

Az EPG kombinált eljárással habosított AAC-ek esetén a lúgoldatnak kettős szerepe van. Mindamellet, hogy szükséges az alkáli aktiválási reakció végbemeneteléhez, biztosítja a trigliceridek elszappanosítását és ezáltal a nedves hab stabilitásáért felelős felületaktív anyag képződését is. Utóbbi mechanizmust a 48. ábra szemlélteti, amely alapján láthatjuk, hogy a 1 mól triglicerid elszappanosításához 3 mól alkáli-hidroxid szükséges. Így amennyiben a reakció során nem áll rendelkezésre elegendő lúgtartalom, úgy a hab prekursor, jelen tanulmányban a napraforgó étolaj, eredeti formájában megmarad a keverékben. Ebben az esetben a feleslegben lévő olajtartalom a már megkötött hab felületén kiválik. Kísérleti munkám folytatásaként a kiindulási

olajtartalom csökkentésével (2:1; 1,5:1; 1:1; 0,5:1; 0,25:1; 0,1:1 és 0,05:1 S:H arányok alkalmazásával) kívántam a problémát orvosolni.

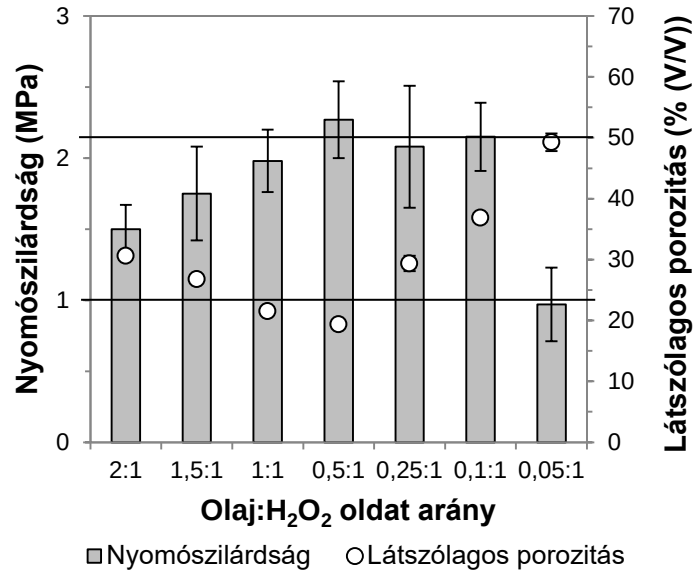


48. ábra A trigliceridek lúgos közegben történő elszappanosítási reakciója [132]

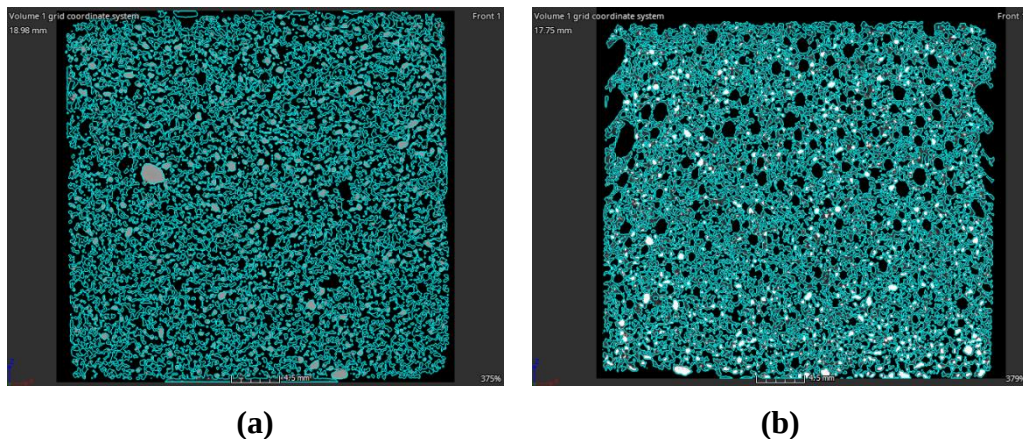
Az AAC habok EPG kombinált technikával történő előállításával ugyan több tanulmány is foglalkozik [118,127,132,133,135], azonban kevés olyan forrás áll rendelkezésre, ami bemutatná az olajtartalom mennyiségének fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Bai és munkatársai [133,135] foglalkoztak behatóbban ezzel a témával olívaolaj elszappanosításán keresztül. Azt tapasztalták, hogy az olajtartalom 20-ról 70% (m/m)-ra történő növelésével [133] csökkent az átlagos pórusméret, amit az erősen lúgos közegben képződő felületaktív anyag mennyiségi növekedésének és ez által a nagyobb gázbuborék-stabilizáló képességnek tulajdonítottak. Emellett keverés közben a feleslegben lévő olajcseppek összeolvadtak, amik a cellafalakban lévő összekapcsolódó pórusméretet növelték, csökkentve a minták szilárdságát. Az olajtartalom csökkentése [135] (15,00-1,25% (m/m) között) azonban nem okozott különösebb változásokat a minták pórusszerkezetében, porozitásában és nyomószilárdságában, jelezve, hogy egy bizonyos koncentrációig elhanyagolható az elszappanosítási reakció hatása (az olaj nem fogyasztja el az aktiváló oldatot).

A szerzők tapasztalataival szemben az N-4,5 jelű minta olajtartalmának csökkentésével (20,0-ról 0,5% (m/m)-ra) a habok fizikai sajátságai rendkívüli módon befolyásolhatók: egészen 0,1:1,0-es S:H arányig (1% (m/m) napraforgó étolaj tartalom) kedvezően hat a szilárdságra, azonban ez alatt már rontja azt (49. ábra). Ennek oka,

hogy az in situ képződő felületaktív anyag mennyisége nem elegendő a H_2O_2 bomlása során keletkező gázbuborékok stabilizálásához, ami pórusnövekedéshez és pórusegyesüléshez vezet, ezáltal csökkentve a minták teherbíró képességét (50. ábra).



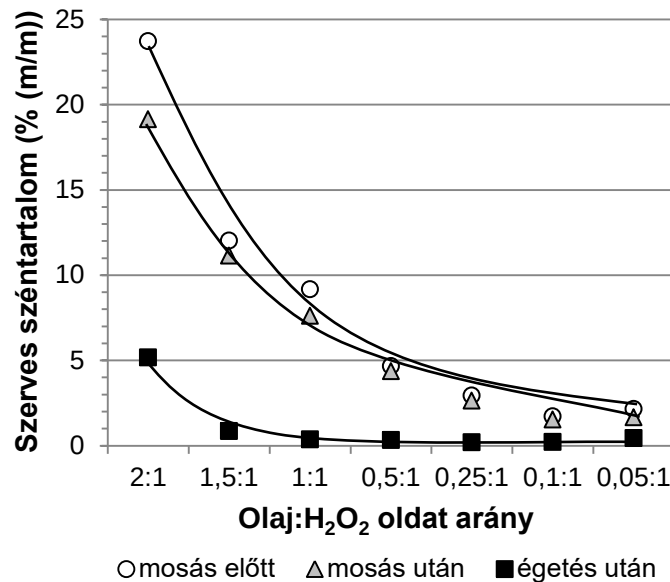
49. ábra Az olajtartalom fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatása
(A vízszintes vonalak a kísérleti munka peremfeltételeit jelzik.)



50. ábra A habok pórusszerkezete a) 0,1:1,0 és b) 0,05:1,0 S:H arány alkalmazásakor

A próbatesteken a szárítást követően továbbra is hajszálrepedések figyelhetők meg, valamint a feleslegben lévő olajtartalom a 2:1; 1,5:1 és 1:1-es arányoknál megjelenik a felületükön. A bevitt olaj további csökkentésével (0,5:1; 0,25:1; 0,1:1 és 0,05:1 arányok) ez utóbbi probléma már nem jelentkezett, azt sugallva, hogy az elszappanosítási reakció során a trigliceridek teljes mennyisége felületaktív anyagok képződésére fordítódott.

Amennyiben a bevitt olajtartalmat a kiindulási mennyiség 1/40-ed részére csökkentettem (0,05:1-es arányú keverék), úgy a látszólagos porozitás érték már közelíti az 50% (V/V)-ot, bár igaz, hogy ebben az esetben a szilárdság nem éri el az 1 MPa-os küszöbértéket. Az olajtartalom csökkentésével a minták szervesanyag-tartalma jelentős mértékben csökkenthető (51. ábra).



51. ábra Az olaj mennyiségének szerves széntartalomra gyakorolt hatása

Míg 2:1-es olaj:H₂O₂ arány esetén ez 23,7% (m/m), addig 0,05:1-es aránynál már csupán 2,2% (m/m). Ugyanezen arányokat tekintve égetést követően 5,2% (m/m)-ról 0,4% (m/m)-ra módosul a minták szerves széntartalma.

A releváns fizikai tulajdonságok figyelembevételével optimumként a 0,1:1-es olaj:peroxid arányú keverék jelölhető meg: $\sigma_{nyomó} = 2,2$ MPa, $P_l = 36,9\%$ (V/V), $\lambda = 0,052$ W/mK. A továbbiakban erre a mintára N-4,5-0,1 néven fogok hivatkozni. Ezzel az összetétellel a kiindulási 2:1-es olaj:peroxid arányhoz képest ~40%-os szilárdság és 20%-os porozitás növekedés érhető el. Az olajtartalom csökkentésének további előnye egy homogénebb pórusméret-eloszlás kialakulása (átlagos pórusátmérő 2:1-es arány esetén 377 ± 140 μm , míg 0,1:1-es aránynál 180 ± 64 μm). A pórusok méretének csökkenése jótékony hatással van a minták teherbíró képességére, ami magyarázza a szilárdsági értékek javulását.

A mosás előtti és mosás utáni szerves széntartalom eredményei alapján (51. ábra) elmondható, hogy az alkalmazott folyamatos üzemű mosás nem túl hatékony módszere az in situ képződő szappan és glicerín-molekulák eltávolításának, hiszen a minták

szerves széntartalma csupán 10%-kal csökkenthető. A mosási folyamat eredményessége szakaszos üzem alkalmazásával, vagyis a mosóvíz meghatározott időnkénti cseréjével növelhető. Ebben az esetben a szervesanyag-tartalom már 25%-kal csökkenthető, viszont a módszer hátránya a hosszú ciklusidő (a mosóvizet $\frac{1}{2}$ óránként cserélni kell, a teljes tisztulási idő több mint 5 óra). A mosási ciklus leteltével (10 csere) a mosóvíz semleges pH-t mutatott, ami arra utal, hogy a minták pórusszerkezete teljesen nyitott, egymással összekapcsolt pórusokból áll lehetővé téve ezáltal a vízdoldható komponensek szabad áramlását. A szakirodalmi hivatkozásokkal ellentétben [118,132,133] azonban az általam előállított habok szervesanyag-tartalma továbbra sem távolítható el teljesen a szerkezetből (szerves szénttartalom 1,3% (m/m)). Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a mosási lépés ennek ellenére nem hagyható el, ugyanis a pórusokban rekedt szervesanyag-tartalom égetéskor gázképződéssel távozik a rendszerből, ami a mátrix roncsolásához vezethet (52. ábra).

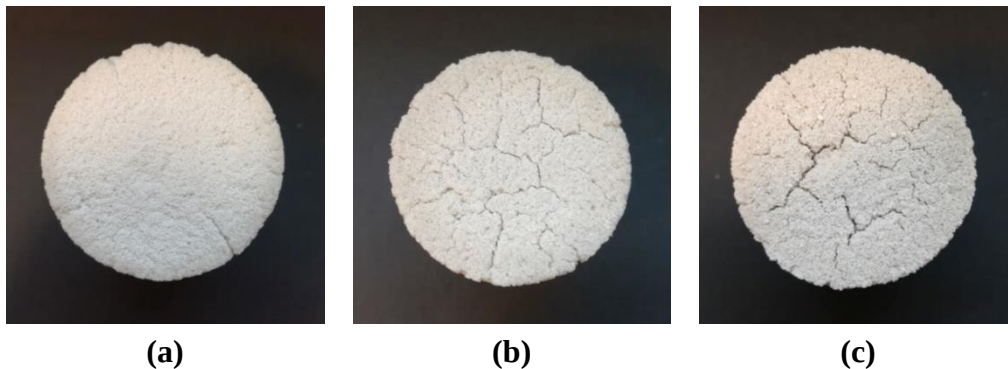


52. ábra Az N-4,5-0,1 jelű minta égetés után: a) nem mosott és b) mosott minta

A fenti ábra alapján látható, hogy az égetésnél döntő szerepet játszik, hogy a mintákat előzetesen mostam-e vagy sem. Azok a minták, amiket nem vettem alá a mosási folyamatnak, az égetés hatására rendkívüli mértékben deformálódtak, esetenként darabokra törtek (52a ábra), míg a mosott mintáknál (52b ábra) ilyesmi nem tapasztalható. A szakaszos üzemű mosást követő égetéssel az N-4,5-0,1 jelű minta szerves széntartalma közel nullára redukálható (0,1% (m/m)). Elmondható tehát, hogy az olajtartalom csökkentésével és a mosási paraméterek módosításával az előállított AAC hab szervesanyag-tartalma minimalizálható. Azonban, ahogy az az 52b ábrán is látható, a minta repedezési hajlama továbbra is jelentős probléma.

A habosított kötőanyagok sokkal nagyobb száradási zsugorodást képesek produkálni, mint „tömör” társaik, amihez a kialakuló hidratációs termék szerkezete, a hab

pórusméret-eloszlása és fajlagos felülete mellett az adalékanyag hiánya is erőteljesen hozzájárulhat [117]. Ahogy azt az irodalmi összefoglalóban bemutattam (4.1. alfejezet), kevert rendszerű AAC-ek előállításával a zsugorodásból adódó repedések mennyisége, tágassága és hossza csökkenthető [66,67]. Itt jegyezném meg, hogy a feldolgozott források kizárólag a „tömör” (nem habosított) AAC-ek zsugorodási/repedési tulajdonságait tárgyalták; a habokra vonatkozóan nem közöltek ilyen adatokat, a vonatkozó szakirodalomban nincs olyan tanulmány, amely ezzel a témával foglalkozna. Annak érdekében, hogy megvizsgáljam a kevert MK-GGBFS bázisú AAC habok zsugorodási/repedési viselkedését, a MK egy részét GGBFS-kal helyettesítettem (10-50% (m/m)). Az azonos kísérleti körülmények biztosítása végett a minták bekeverése, hőkezelése és tárolása a „Próbatestek előállítása” részben (3.2. alfejezet) ismertetett módon történt. A szakirodalmi hivatkozásokkal ellentétben azt tapasztaltam, hogy a minták zsugorodási és repedezettségi hajlama még a legkisebb salaktartalom (10% (m/m)) esetén is nőtt (53. ábra), ennek megfelelően szilárdsági értékeik romlottak ($\sigma_{nyomó} \leq 1$ MPa).



53. ábra A minták zsugorodása a) 10, b) 30 és c) 50% (m/m) GGBFS adagolás esetén

A GGBFS mennyiségének további növelése fokozta a szilárdság-romlást, a minták adott esetekben kisebb mechanikai hatásra is szétektek. A tulajdonságok ilyen módon történő alakulása véleményem szerint annak köszönhető, hogy a nagy Ca-tartalommal bíró GGBFS esetén az alkáli aktiválási folyamatok gyorsabban játszódnak le, lévén ez az anyag nagyobb puccolános reaktivitással bír. A gyorsabb reakció azonban olyan mikroszerkezet kialakulásához vezet, amely – köszönhetően a nagy pórustartalomnak és a vékony cellafalaknak – nem képes elegendő szilárdságot biztosítani a zsugorodás okozta méretcsökkenésből adódó feszültségek kezelésére, így a szerkezet repedni fog. A nagy „sebességgel” lejátszódó zsugorodást az is elősegíti, hogy a habosítás során kialakuló összefüggő pórusrendszerből a bedolgozáshoz szükséges, de a kötési és

szilárdulási mechanizmus szempontjából kvázi felesleges víztartalom gyorsabban tud távozni, így ez a térfogatváltozással járó folyamat intenzívebb repedezéshez vezet.

A salakadagolás említett negatív hatása mellett azonban előnyeként meg kell jegyezni, hogy a GGBFS tartalom növelésével a habok egyre homogénebb pórusméret-eloszlást mutatnak: míg 10% (m/m) GGBFS tartalom esetén a pórusátmérő a 100-400 µm-es, addig 50% (m/m)-os salakadagolást követően már a 250-400 µm-es tartományba esik. Fizikai tulajdonságaikat tekintve elmondható, hogy a habok porozitása ugyan nőtt (P_i : 40-50% (V/V)), hővezetőképességükben pedig nem történt jelentős változás (17. táblázat), azonban gyenge mechanikai stabilitásuk miatt nem alkalmasak hőszigetelő elemként, illetve katalizátorhordozóként helyt állni.

17. táblázat A salakadagolás és a habok fizikai tulajdonságai közötti kapcsolat

GGBFS tartalom (% (m/m))	Nyomószilárdság (MPa)	Látszólagos porozitás (% (V/V))	Hővezetőképesség (W/mK)
0	$2,2 \pm 0,2$	$36,9 \pm 0,3$	$0,052 \pm 0,002$
10	$1,0 \pm 0,1$	$37,5 \pm 0,4$	$0,052 \pm 0,003$
20	$1,0 \pm 0,2$	$38,1 \pm 0,4$	$0,052 \pm 0,005$
30	$0,9 \pm 0,1$	$45,0 \pm 0,6$	$0,053 \pm 0,002$
40	$0,8 \pm 0,3$	$51,9 \pm 0,8$	$0,055 \pm 0,003$
50	$0,5 \pm 0,1$	$49,1 \pm 1,2$	$0,052 \pm 0,001$

Bár a kevert MK-GGBFS rendszer megoldást kínálhatott volna egy adalékanyag- és egyben repedésektől mentes szerkezet létrehozására, az általam alkalmazott körülmények mellett nem ajánlott az AAC-ek ilyen módon történő habosítása. Mivel az alumino-szilikát forrás részleges helyettesítése nem segített az AAC habok száradási zsugorodásából fakadó repedezési hajlam mérséklésében, így a továbbiakban nem alapanyag, hanem technológiai oldalról (tárolás, hőkezelés) közelítettem meg a problémát.

Kísérleti munkám során azt tapasztaltam, hogy a minták felületi hajszáltrepedéseinek zöme a tárolás során keletkezett, amit okozhat egy, a felületen bekövetkező dehidratációs folyamat [62,63]. A szabad víztartalom hirtelen eltávozásának elkerülése végett a mintákat kizsaluzást követően víz alatt tároltam szobahőmérsékleten (21–23 °C). Noha a habok repedezettségi mértéke csökkenni látszik, teljesen nem szüntethető meg, ráadásul nyomószilárdsági és látszólagos porozitás értékeik is romlottak (18. táblázat).

18. táblázat A tárolási körülmények hatása a habok fizikai tulajdonságaira

Tárolási körülmények	Nyomószilárdság (MPa)	Látszólagos porozitás (% (V/V))	Hővezetőképesség (W/mK)
T _{sz} atm	2,2 ± 0,2	36,9 ± 0,3	0,052 ± 0,002
T _{sz} víz	2,0 ± 0,1	31,3 ± 0,5	0,049 ± 0,002*

T_{sz} atm: környezeti körülmények (21–23 °C és RH = 50 ± 10%) közötti tárolás,

T_{sz} víz: víz alatti tárolás (20±2 °C).

*Víz alatti tárolás esetén a próbatestet kémleletes szárításnak vettem alá a mérést megelőzően.

A tárolási körülmények összehasonlítása során nyert információk alapján megállapítható, hogy a felületi dehidratáció csupán egy tünet, a habok repedezésének oka mélyebben gyökerezik. Véleményem szerint a probléma forrása a kötési és szilárdulási mechanizmusban keresendő, nevezetesen a hőkezelés hatására bekövetkező nedvesség eltávozásának sebességében. Eredetileg a bekeverést követően a masszát 24 órán keresztül környezeti körülmények között tartottam, majd a mintatartókat műanyag fóliával lezártam és a habokat a következő 24 órában 75 °C-on hőkezelttem. A hőkezelés első lépcsője elviekben a víz hirtelen eltávozásából adódó repedés megakadályozása, valamint az alkáli aktiválási reakció elősegítése miatt szükséges, míg a második lépcső a szilárdulási mechanizmust támogatja [133]. A valóságban azonban ez a hőkezelési mód – az általam alkalmazott kísérleti körülmények mellett – nem alkalmas a MK alapú AAC habok zsugorodási viselkedésének módosítására.

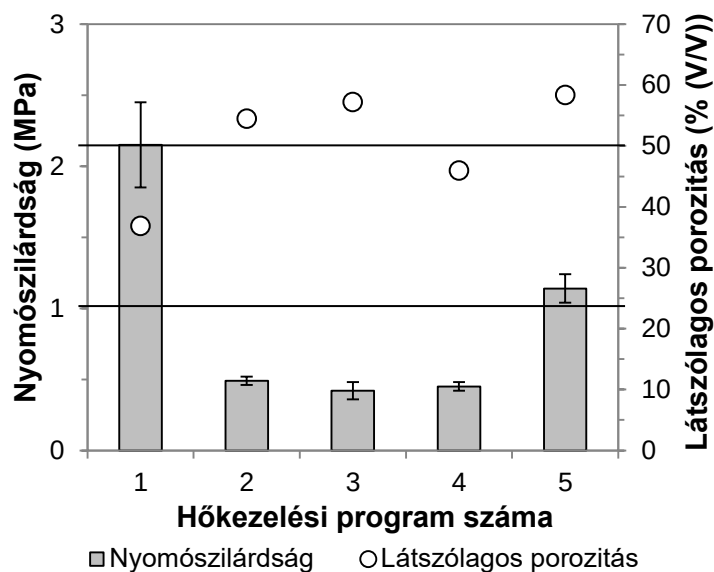
Mint azt láthatjuk, az AAC-ek képződéséhez kis hőmérséklet is elegendő. A gyakorlatilag szobahőmérsékleten lejátszódó aktiválási folyamat elősegíti egy kompakt szerkezet létrejöttét és a mechanikai tulajdonságok javulását, ami a nem habosított rendszerek esetén előnyös. Viszont habosításkor úgy kell alakítanunk a bekeverést követő körülményeket, hogy a kialakuló nedves hab képes legyen megőrizni stabilitását a gélképződési és szilárdulási folyamatok során. Ennek elősegítése érdekében a habszerkezet kialakulása és a rendszer gélesedése közötti időtartam csökkentésére kell törekedni. Feltételezésem szerint a hőkezelési paraméterek változtatásával kialakítható egy olyan összefüggő pórusrendszerű szerkezet, amely mindamellett, hogy kellő stabilitással rendelkezik, képes a nedvesség eltávozása miatt fellépő kapilláris nyomás minimalizálására és így a repedések kialakulásának megakadályozására is. A vonatkozó szakirodalmat áttekintve [118,127,132,133,135] elmondható, hogy nincs egyöntetűen elfogadott hőkezelési mód az EPG kombinált

eljárással előállított AAC habokra vonatkozóan. Azonban a tanulmányok egyetértenek abban, hogy a kötési és szilárdulási folyamat kezdeti szakaszában előnyös lehet a zárt mintatartó alkalmazása a hidrolízishez szükséges nedvesség megtartása érdekében, a későbbiekben viszont ajánlatos a záró réteg eltávolítása, hogy a feleslegben lévő víztartalom ne gátolja a polikondenzációs reakciót. A továbbiakban a hőkezelési hőmérséklet növelésével az alkáli aktiválási reakció kezdeti szakaszában kívántam elősegíteni a kötési és szilárdulási mechanizmust, ami egyúttal a hőkezelés időtartamát is rövidítheti. A hőmérséklet emelése továbbá elősegítheti az elszappanosodási reakciót, fokozva a hab stabilitásáért felelős felületaktív anyag képződését. Emellett a mintatartó műanyag fóliával történő lezárásának (zárt mintatartó: ZM), illetve annak elhagyásának (nyitott mintatartó: NM) a repedési hajlamra gyakorolt hatását is vizsgáltam. Ennek tükrében az eredeti hőkezelési módon kívül 4 további programot választottam:

1. 24 h/21–23 °C, majd 24 h/75 °C ZM (eredeti hőkezelési program),
2. 24 h/40 °C ZM,
3. 24h/60 °C ZM,
4. 24h/60 °C NM,
5. 1h/80 °C ZM, majd 4h/80 °C NM.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy az utolsó hőkezelési módnál azért választottam rövidebb hőkezelési időtartamot, mert ezen a hőmérsékleten a hosszú hőkezelési idő (24 h) rontaná a szilárdsági értékeket [127]. Igaz ugyan, hogy a hőmérséklet növelésével nagyobb reaktivitás és gyorsabb kötés érhető el, ezáltal a buborékok többsége a képződésük kezdeti szakaszában csapdába esik a mátrixban, ezzel növelve a minták porozitását, azonban ez a szilárdság csökkenését okozta.

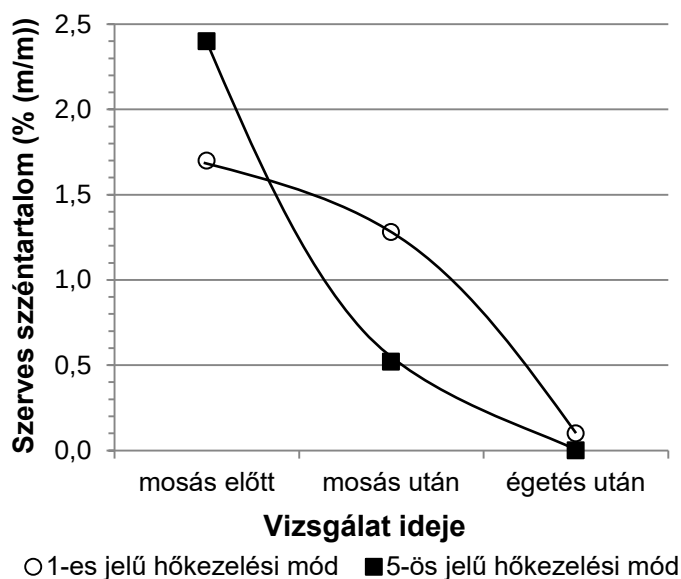
Az első 4 hőkezelési mód a minták megrepedéséhez vezetett, azonban az utolsó eljárással (5-ös jelű) sikerült repedésmentes próbatesteket előállítani, amik a kísérleti munka elején támasztott szilárdsági és porozitás követelményeknek egyaránt megfelelnek, valamint rendkívül jó hőszigetelő sajátságokkal rendelkeznek: $\sigma_{nyomó} = 1,1 \text{ MPa}$, $P_1 = 58,4\% \text{ (V/V)}$, $\lambda = 0,044 \text{ W/mK}$. Az 54. ábra mutatja a kapott nyomószilárdsági és nyílt porozitás értékeket.



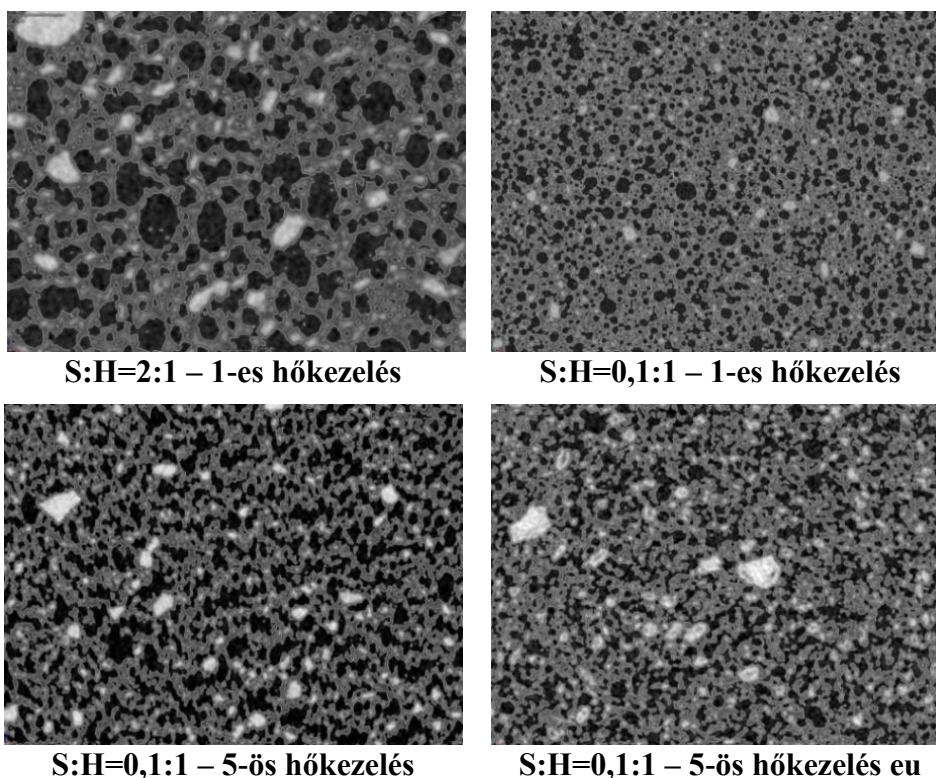
54. ábra A hőkezelési paraméterek változtatásának fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatása (A vízszintes vonalak a kísérleti munka peremfeltételeit jelzik.)

Jól látható, hogy az általam kidolgozott módszerrel a gázbetonból készült építőelemek legkisebb szilárdsági osztályát elérő, gyakorlatilag hőszigetelő anyagnak tekinthető (hővezetési tényezőjének kisebbnek kell lennie, mint 0,065 W/mK a vonatkozó ISO és a CEN szabványok szerint) AAC hab bázisú termékek állíthatók elő. Ilyen megjelenési formájú, és hasonló tulajdonságokkal rendelkező anyag például az üveghab. Azonban a habosított üvegből készült termékek előállítása nem csak lényegesen költségesebb, de az 1,0 MPa nyomószilárdságú üveghab tábla hővezetési tényezője meghaladja az 0,1 W/mK-t [136,137].

Az 5-ös jelű hőkezelési móddal előállított habok szervesanyag-tartalma szakaszos üzemű mosással hatékonyabban csökkenthető, mint az eredeti, 1-es jelű hőkezelési móddal készített mintáké (55. ábra), égetéssel pedig a szerves komponensek immáron teljes mértékben eltávolíthatók. Az emelt hőmérsékletű, rövidebb ideig tartó hőkezelés (1h/80 °C ZM, majd 4h/80 °C NM) amellett, hogy gyorsította az alkáli aktiválási reakció lezajlását, katalizálta a H₂O₂ bomlását és egyúttal elősegítette az elszappanosítási folyamatot is, ami végeredményben az egymással összekapcsolt, átmenő pórusok mennyiségének növekedését eredményezte (56. ábra). A habok pórusátmérője a 100-300 µm-es tartományba esik (átlagos pórusátmérő 184±45 µm).



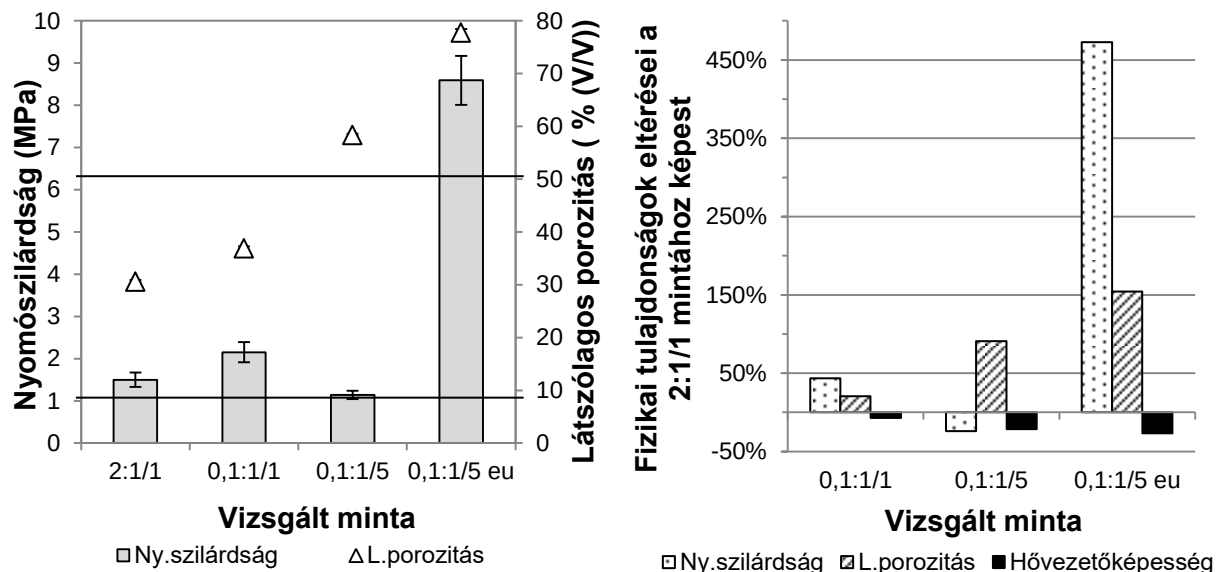
55. ábra A hőkezelési mód szerves szénttartalomra gyakorolt hatása



56. ábra Az N-4,5 jelű minta habosító komponenseinek és hőkezelési körülményeinek pórusszerkezetre gyakorolt hatása

Az AAC habok égetése nem csupán a szervesanyag-mentesítés eszközeként szolgálhat, alkalmazásával az eddig elért szilárdsági és porozitás eredmények tovább javíthatók. A 600 °C-os hőkezelés hatására a Si/Al-OH csoportok kondenzációja/polimerizációja elősegíti a szilárdsági értékek növekedését, továbbá a pórusokban lévő víz, illetve

glicerínmolekulák távozása következtében nő a minták nyílt porozitása és javul a hővezetőképessége is. A fizikai tulajdonságok evolúcióját az 57. ábra mutatja.



57. ábra Az egyes kísérleti fázisok optimális eredményeinek összehasonlítása
(Az alkalmazott jelölés a következőt jelenti: S:H arány/hőkezelési módszer száma.)

A stabilizáló szerként alkalmazott napraforgó étolaj mennyiségének 1/20-ad részére való csökkentésével (2:1 → 0,1:1 S/H arány), a hőkezelési körülmények változtatásával (24 h/21–23 °C + 24 h/75 °C ZM → 1h/80 °C ZM + 4h/80 °C NM), valamint a minták égetésével a fizikai tulajdonságok jelentős mértékben javíthatók. Az általam alkalmazott paraméterek mellett olyan nagy szilárdságú (8,6 MPa) és nagy nyílt porozitású (77,7% (V/V)) AAC habok fejleszthetők, amik kis testsűrűségűeknek, hővezetési tényezőjüknek (0,041 W/mK), valamint nagy fajlagos felületüknek köszönhetően (19. táblázat) teljesíthetik a legtöbb olyan gyakorlati követelményt, amikkel a hőszigetelő anyagoknak és a katalizátorhordozóknak rendelkezniük kell.

19. táblázat A fejlesztett multifunkciós AAC habok égetés utáni fizikai tulajdonságai

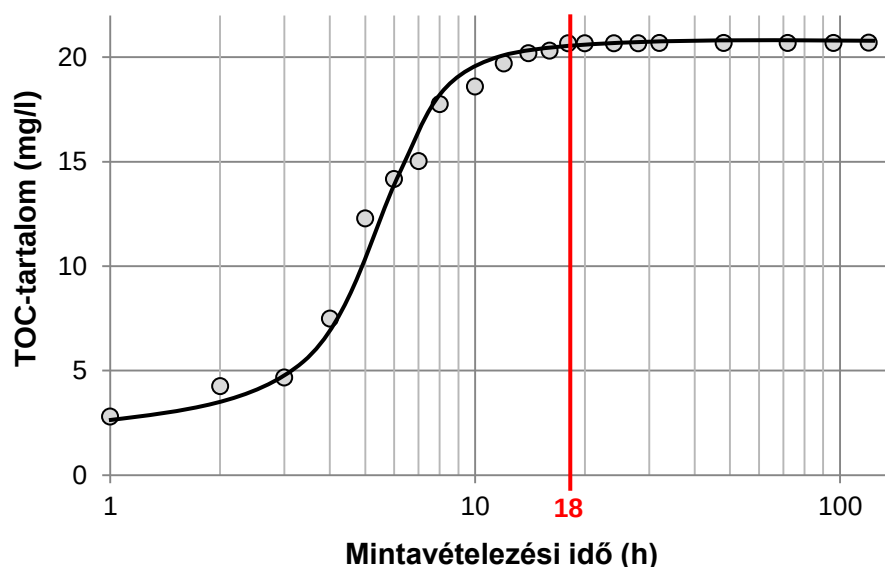
Nyomószilárdság (MPa)	Látzólagos porozitás (% (V/V))	Hővezetőképesség (W/mK)	Testsűrűség (kg/m ³)	BET fajlagos felület (m ² /g)
8,6 ± 0,6	77,7 ± 0,7	0,041 ± 0,001	499 ± 17	4,3 ± 0,3

Az előzőekben bemutatott eredmények alapján jól látható, hogy szervesanyag és repedésmentes próbatestek a teljes olajtartalom csökkentésével, a minták mosási

paramétereinek változtatásával, a kiindulási hőkezelési paraméterek megfelelő megválasztásával, valamint a minták égetésével állíthatók elő. A továbbiakban az így fejlesztett habok fotokémiai aktivitását vizsgáltam.

5.2.4. AAC habok fotokémiai aktivitása

Az általam fejlesztett hab új, fotokatalitikus reakciókban eddig nem alkalmazott anyagrendszer. Fontos azonban tudni, hogy önmagában (felületén katalizátor megkötése nélkül) milyen adszorpciós képességgel rendelkezik, illetve miként viselkedik UV sugárzás hatására. Első lépésként a próbatesteket mágneses keverőt alkalmazva (600 rpm) 200 cm³ desztillált vízben kevertettem annak érdekében, hogy kiderítsem, történik-e kioldódás, pH változás. Ez egy kvázi vak kísérletként szolgált, amely során a kevertetési idő előrehaladtával azt tapasztaltam, hogy az eredetileg semleges pH-jú víz lúgossá vált, ami az AAC-ben lévő alkáli ionok kioldódásának köszönhető. Ennek kapcsán felmerült kérdésként, hogy vajon az alkáli ionokon kívül oldódhat-e ki más is a habosított anyagokból? Bár az 55. ábra eredményei alapján azt állítottam, hogy égetést követően szervesanyag-tartalom már nem mérhető a mintában, ez akár mérési hiba is lehet, ugyanis a CHNS elemanalízishez használt készülék alsó mérési határa 10 ppm. Ennek ellenőrzésére az áztató vízből meghatározott időközönként mintát vettem, amelyeknek megmértem a teljes szerves széntartalmát (TOC). A kapott eredményeket az 58. ábra mutatja.



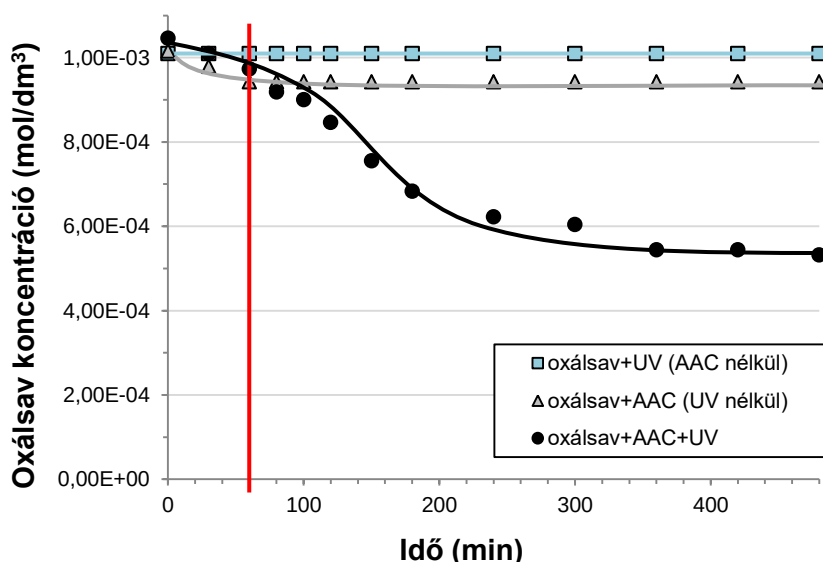
58. ábra Az AAC habokból kioldódó teljes szerves széntartalom

Az 58. ábra eredményei alapján jól látható, hogy gyanúm nem volt alaptalan, a desztillált vízben történő áztatás hatására szerves széntartalmú vegyületek oldódnak ki az AAC mátrixból. Azonban párhuzamos méréseket végezve megállapítható, hogy 18 óra elteltével az oldatok TOC tartalma már nem változik, elér egy konstans értéket. Mivel mind a lúgosodás, mind pedig a szerves széntartalom kioldódás gátolná a habok fotokatalitikus kísérletekben történő alkalmazhatóságát, így azokat egy előzetes áztatási folyamatnak mindenképp alá kell vetni.

A továbbiakban a minták fotokémiai aktivitását vizsgáltam, amelyhez modellvegyületként az oxálsavat választottam. Ez a legegyszerűbb szerkezetű dikarbonsav különböző ipari folyamatok (pl. textilipar, fémkohászat) melléktermékeként a szennyvizek gyakori komponense. Az oxálsav UV sugárzás hatására megfelelő katalizátor (pl. TiO_2) jelenlétében termikusan stabil köztitermék képződése nélkül elbomlik, CO_2 és H_2O keletkezik belőle. Annak érdekében, hogy kiderítsem, az általam fejlesztett habok esetén beszélhetünk-e fotokémiai aktivitásról, az alábbi kísérleteket végeztem el:

- 1) oxálsav viselkedése UV-fény hatására (AAC hab nélkül),
- 2) oxálsav adszorpciója az AAC hab felületén (UV-fény nélkül),
- 3) oxálsav viselkedése UV-fény hatására AAC hab jelenlétében.

A fotokémiai kísérletek eredményeit az 59. ábra mutatja.

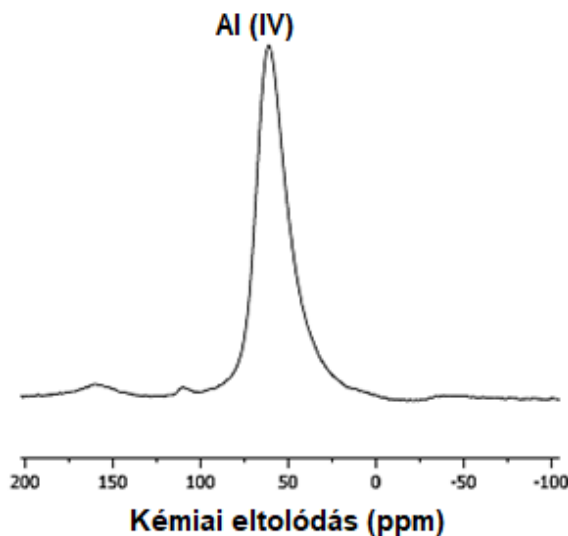


59. ábra AAC hab fotokémiai aktivitásának vizsgálata

Ahogy az várható volt, az oxálsav kizárólag UV besugárzás hatására (katalizátor alkalmazása nélkül) nem mutat semmilyen bomlási reakciót, kezdeti koncentrációját

(10^{-3} M) stabilan megtartja (59. ábra kék görbe). A következőekben a fejlesztett AAC hab adszorpciós kapacitását vizsgáltam. Ennek érdekében a próbatestet behelyeztem az oxálsav oldatba, majd ún. „sötét” állapotban (UV besugárzás nélkül) kevertettem. Az 59. ábra szürkével jelzett görbéje alapján elmondható, hogy az AAC felületén az oxálsav adszorpciója már a mérés első órájában megtörténik (pirossal jelzett függőleges vonal). Ez idő alatt a modellvegyület 7%-a kötődött meg a próbatest felületén. Figyelembe véve ezt az eredményt, az oxálsav UV-fény és AAC hab jelenlétében történő viselkedésének vizsgálatakor (59. ábra fekete görbe) az oldatokat a bevilágítás előtt 60 percig sötétben tartottam az adszorpciós-deszorpciós egyensúly kialakulása érdekében. 3 óra bevilágítást követően az oxálsav kiindulási koncentrációja 40%-kal csökkent, a következő 2 órában további 10%-kal, majd a mérés utolsó 2 órájában már nem mutatott számottevő változást.

Megállapítható, hogy sikerült olyan AAC habot fejleszteni, amely önmagában alkalmazva (felületén félvezető tulajdonságokkal rendelkező fémionok megkötése nélkül) is rendelkezik fotokatalitikus aktivitással. Ismétlő vizsgálatok alapján elmondható, hogy egy 6 órás kezelés (1 óra adszorpció + 5 óra UV besugárzás) képes az oxálsav kezdeti koncentrációját a felére csökkenteni. A MK alapú habok fotokémiai aktivitása kettős okra vezethető vissza, egyrészt a fotogenerált lyukak átvitelében a kiindulási MK-ban szennyezésként jelenlévő TiO_2 és vas-oxidok vesznek részt, másrészt pedig a IV-es koordinációjú Al ionok generálják a fotokatalitikus hatást. Az Al^{3+} ionok megfelelő koordinációban való jelenlétére bizonyíték a habokról készült szilárdfázisú ^{27}Al MAS NMR felvétel (60. ábra).



60. ábra A MK alapú hab szilárdfázisú ^{27}Al MAS NMR spektruma

Bár a kísérleti munka célja katalizátorhordozó előállítása volt, az eredmények alapján látható, hogy kísérleteim során sikerült fotokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező, AAC bázisú katalizátort fejleszteni. Ezt az eredményt figyelembe véve, ezek az AAC habok alkalmasak lehetnek arra, hogy felületükre filmképzéssel átmeneti fémionokat rögzítsünk (például TiO_2 alkalmazásával), így fokozva az elektron-lyuk párok elválasztási hatékonyságát és javítva a fotokatalitikus hatékonyságot. Várhatóan ez az irány a jövőben ígéretes eredményeket hozó kutatás lehet.

ÖSSZEFOGLALÁS

Rohamosan fejlődő világunk olyan mérnöki megoldások létrejöttét követeli meg, amelyek hozzájárulhatnak az egyre súlyosbodó globális környezeti problémák kezeléséhez. Az egyik legégetőbb kérdéskör a klímaváltozás fokozódása, ami mellett a hulladékgazdálkodási problémák is komoly aggodalomra adnak okot. Bár a nehézségek hátterében vitathatatlanul az emberi tevékenység áll, nem lehet egyetlen szektort okolni a napjainkra kialakult helyzetért. Azonban azt is meg kell jegyezni, hogy a fenntartható fejlődés miatt szükséges hatékonyságnövelési kényszer leginkább az ipari folyamatokban érezteti a hatását. Így a társadalom és a természet közötti harmonikus/egészséges kapcsolat helyreállítása érdekében a karbonsemlegesség és az ún. zero-waste szemléletek szem előtt tartásával kell meglévő gyártási folyamatainkat át-, az újakat pedig kialakítanunk.

Dolgozatom irodalmi összefoglalójában felhívtam a figyelmet arra, hogy a cementgyártás az egyik olyan iparág, ami – köszönhetően nagymértékű környezetterhelő hatásának – mindinkább a támadások kereszttüzébe kerül. Várhatóan a jövő beton-igénye nem fog csökkenni, így környezetbarátabb alternatíváinak megtalálása elengedhetetlen feladat. Lehetséges jelöltként megneveztem az ún. szilikátbázisú szervesetlen polimereket (vagy másképpen alkáli aktivált cementeket (AAC)), amelyek az előállítási technológiától függően „tömör”, vagy éppen habosított szerkezeti anyagokként egyaránt funkcionálhatnak. Az irodalmi áttekintés első harmadában igyekeztem összefoglalni azon ismereteket, amelyek az AAC-ek történelmi fejlődésével, szerkezetével, valamint környezeti hatásaival kapcsolatosak.

Az irodalmi összefoglaló második harmadában a kísérleti munka szempontjából fontosabb alapanyagokat, továbbá egy alternatív adalékanyagot, a gumihulladékot jellemeztem. A metakaolin alapú AAC-ek esetén a nagymértékű száradási zsugorodás és repedezési hajlam, a hulladék anyagok társításával előállított kompozitok esetén pedig a gumiszemcsék és az AAC mátrix közötti elégtelen nedvesítés az, ami meglátásom szerint leginkább korlátozza ezen kötőanyagok gyakorlati alkalmazhatóságát. Dolgozatom egyik célja az volt, hogy megoldást kínáljon az említett problémákra.

Az irodalmi összefoglaló utolsó harmadában az AAC-ek építőipari alkalmazási lehetőségein túlmutatva rávilágítottam arra, hogy habosítással környezetbarát porózus

anyagok fejleszthetők. Törekedtem átfogó áttekintést adni az elsődleges habosítási módszerről, a tulajdonságok szabályozhatóságának problémájáról, továbbá speciálisan a kísérleti munka szempontjából releváns felhasználási területekről és módokról.

Dolgozatom elsődleges célja az volt, hogy a „hulladékból haszon” elv követése mentén fejlesszek egyrészről olyan hulladék bázisú kompozit anyagrendszert, amely mechanikai tulajdonságait tekintve versenyképes a klasszikus kötőanyagokkal. Másrészről pedig bizonyítani kívántam, hogy megfelelő komponensek habosításával olyan multifunkciós AAC-ek állíthatók elő, amelyek kontrollált tulajdonságaiknak köszönhetően alkalmasak a környezetvédelmi és gazdasági szempontból releváns területeken (hőszigetelés, szennyvíztisztítás) helyt állni.

Kísérleti munkám első felében bizonyítottam, hogy a gumihulladék és az alumino-szilikát források társítása esetén létezik egy olyan optimális gumiőrlemény/homok arány (10% (m/m) gumihelyettesítés), amely nem okozza a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságok számottevő romlását. A mátrixban maximálisan megköthető gumimennyiség MK-os rendszer esetén 45, míg a hulladékanyagnak minősülő GGBFS esetén 25% (m/m). A szilárdságcsökkenés kompenzálásában kulcsfontosságú az anyagrendszer szerkezeti erősítése, illetve a gumiszemcsék és a mátrix közötti nedvesítés elősegítése. Megállapítottam, hogy az előbbi a célra szálal szerkezetű kaolinyapot hulladék alkalmas, a legjobb eredmény 1%(m/m) száltartalom adagolása esetén érhető el (MK alapú rendszernél ~ 20, míg GGBFS esetén ~ 40%-os szilárdságnövekedés tapasztalható). A gumiszemcsék és a mátrix közötti kompatibilitási probléma kezelésére sem a cementiparban általánosan használt betonfolyósító, sem pedig a műanyagiparban bevált hidrofilizáló szerek nem alkalmasak, a várt szilárdságnövekedés helyett 15-30%-os csökkenés tapasztalható. Azonban a gumi felületének kémiai, illetve fizikai kezelésével kedvezően befolyásolható a gumik saját és így a késztermék szilárdsága is. A legjelentősebb növekedés (~ 55%) kénsavas kezeléssel érhető el, a gumiszemcsék ekkor tapadnak legjobban a mátrixhoz, repedések nem láthatók a találkozási felületeken. Bizonyítottam, hogy kaolinyapot szálak és kénsavval kezelt gumiőrlemény együttes alkalmazása esetén olyan hulladék bázisú kompozit fejleszthető, amely nyomószilárdsága (33,5 MPa) eléri a cement szabványban meghatározott legkisebb szilárdsági osztály értékét (32,5 MPa).

A klasszikus kötőanyagokkal történő összehasonlítás során megállapítottam, hogy szobahőmérsékleten, laboratóriumi körülmények közötti tárolásnál a hulladék bázisú

kompozitok felületén – a cement alapú próbatestektől eltérően – nem játszódik le dehidratációs folyamat, repedezés-mentes állapotuknak köszönhetően képesek felülmúlni a klasszikus kötőanyagok szilárdságát. Bár az AAC-ek tárolási körülményeire vonatkozóan nincs érvényben lévő szabványos előírás, kísérleteimmel igazoltam, hogy ezen kötőanyagrendszer esetén is előnyös a cementhabarcsokra vonatkozó szabványos körülmények közötti tárolás. Ebben az esetben további 15%-kal ($33,5 \rightarrow 38,3$ MPa) növelhető a minták szilárdsága. A próbatestek szabványos módon, méretben és alakban történő előállításával – méretnövelési kísérletek – maximálhatók a szilárdsági értékek. Amellett, hogy a hulladék alapon elérhető szilárdság (44,0 MPa) meghaladja az összehasonlításban vizsgált klinker-takarékos cement (CEM III/B 32,5 N-LH/SR) szabványban megkövetelt értékét, a fejlesztett kompozit 2,5-szer több hulladékot is tartalmaz, mint a CEM III kohósalakcementből előállított habarcs. Bizonyítottam, hogy a mátrix és a gumiszemcsék közötti kompatibilitási probléma kiküszöbölésével növelhető a fejlesztett kompozit rugalmassága, egyúttal a ciklikusan ismétlődő mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképessége is határozottan javítható.

Kísérleti munkám második felében bizonyítottam, hogy az EPG kombinált eljárással előállított metakaolin alapú habok kísérleti paramétereinek optimalizálásával nemcsak kontrollált tulajdonságú, multifunkciós habok fejleszthetők, hanem az alumino-szilikát forrás extrém vízigényéhez párosuló száradási zsugorodás és az abból fakadó erőteljes repedezés is meggátolható. Hígított H_2O_2 oldat alkalmazásával, illetve a stabilizáló szerek és peroxid (S/H) arányának változtatásával kvázi tetszőlegesen szabályozható nyílt porozitású (5,8 – 67,5% (V/V%)) és pórusméret-eloszlású termékek állíthatók elő. A gyakorlati alkalmazás (hőszigetelő építőelem, katalizátorhordozó) szempontjából lényeges az optimális szilárdság-porozitás kapcsolat biztosítása, ami már 0,1:1 S/H arány és 4,5% (m/m) koncentrációjú H_2O_2 oldat alkalmazásával elérhető ($\sigma_{\text{nyomó}} = 2,2$ MPa és $P_{\text{nyílt}} = 36,9\%$ (V/V)).

Eredményeimmel igazoltam, hogy a habok hőkezelési körülményeinek változtatása gyorsítja az alkáli aktiválási reakció lezajlását, katalizálja a H_2O_2 bomlását és egyúttal elősegíti az elszappanosítási folyamatot is. A bekeverést követő, rövid idejű 80 °C-os hőkezeléssel javíthatók a minták porozitás értékei (58,4% (V/V)) és hőszigetelő sajátságai, gyakorlatilag hőszigetelő anyagnak tekinthető (0,044 W/mK) AAC habok fejleszthetők. Mindemellett a habok megfelelő mechanikai stabilitással rendelkeznek, nyomószilárdságuk meghaladja az 1,0 MPa-t, továbbá elérhető a repedésmentes állapot.

A minták szervesanyag-tartalma szakaszos üzemű mosással majd égetéssel eltávolítható a rendszerből, ezáltal lehetővé téve a habok katalizátorhordozóként történő alkalmazását is. Megállapítottam, hogy a végső 600 °C-os hőkezelés olyan nagy szilárdságú (8,6 MPa) és nyílt porozitású (77,7% (V/V)) termékek előállítását teszi lehetővé, amelyek kis testsűrűségüknek (499 kg/m³), hővezetési tényezőjüknek (0,041 W/mK), valamint nagy fajlagos felületüknek (4,3 m²/g) köszönhetően teljesíthetik a legtöbb olyan gyakorlati követelményt, amikkel a hőszigetelő anyagoknak és a katalizátorhordozóknak rendelkezniük kell. A fejlesztett termék nem gyúlékony, könnyen vágható, rágcsálóálló hab, ami megfelelő alternatívája lehet az üveghabnak.

A habok fotokémiai aktivitásának meghatározása előtt végzett ún. vak kísérlet során az égetéssel el nem távolított szerves vegyületeken (TOC eredmények) túl a szerkezetben lévő szabad lúgtartalom (desztillált víz pH növekedés) is kioldódott. Megállapítottam, hogy a kioldás 18 óra elteltével elér egy konstans értéket, így a habokat fotokatalitikus kísérletekben történő alkalmazásuk előtt célszerű egy ennyi ideig tartó előzetes áztatási folyamatnak alávetni. A minták UV sugárzás hatására bekövetkező fotokémiai aktivitását oxálsav bomlásán keresztül vizsgáltam. Az AAC habok felületén a modellvegyület 7%-a kötődött meg, az adszorpciós-deszorpciós egyensúly 1 óra alatt állt be. Az oxálsav kiindulási koncentrációja 40%-kal csökkenthető 3 óra UV besugárzás hatására. Megállapítottam, hogy a habok maximális bontóképessége 6 órás kezeléssel (1 óra adszorpció + 5 óra UV besugárzás) érhető el, ekkor a modellvegyület 50%-a bomlott el. Bár katalizátorhordozó kialakítása volt a kutatási munka célja, látható, hogy sikerült olyan AAC habot fejleszteni, amely fotokatalitikus aktivitásának köszönhetően képes lehet szennyvízkezelő eljárások katalizátoraként funkcionálni.

Kísérleti munkám során tehát bebizonyítottam, hogy a kísérleti paraméterek megfelelő megválasztását követően akár hulladékanyagok, akár tiszta komponensek felhasználásával olyan nagyobb hozzáadott értékű AAC kompozitok, illetve habok állíthatók elő, amelyek alkalmazásával alternatív utat találhatunk az egyre súlyosbodó globális környezeti problémák kezelésére, illetve a „klasszikus” kötőanyagok részbeni kiváltására.

Irodalomjegyzék

- [1] Yang, F., Meerman, J.C., Faaij, A.P.C., Carbon capture and biomass in industry: A techno-economic analysis and comparison of negative emission options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144 (2021) 111028.
- [2] Statista, Global carbon dioxide emission in 2020, by sector. <https://www.statista.com/statistics/276480/world-carbon-dioxide-emissions-by-sector/>
- [3] International Energy Agency, Tracking Industry 2021, Tracking report – November 2021. <https://www.iea.org/reports/tracking-industry-2021>
- [4] A HeidelbergCement építi a világ első karbonsemleges cementgyárát. *Beton*, XXIX. (IV) (2021) 9 <https://www.betonujsag.hu/lapszamok/cikk/2448/a-heidelbergcement-epiti-a-vilag-első-karbonsemleges-cementgyarat>
- [5] Hall, C., On the history of Portland cement after 150 years. *Journal of Chemical Education*, 53 (4) (1976) 222.
- [6] Delatte, N., Lessons from Roman Cement and Concrete. *Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice*, 127 (3) (2001) 109-115.
- [7] Jackson, M.D., Mulcahy, S.R., Chen, H., Li, Y., Li, Q., Cappelletti, P., Wenk, H.R., Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete. *American Mineralogist*, 102 (7) (2017) 1435-1450.
- [8] World Steel Association, World Steel in Figures 2022, <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/>
- [9] Syvitski, J., Waters, C.N., Day, J., et al., Extraordinary human energy consumption and resultant geological impacts beginning around 1950 CE initiated the proposed Anthropocene Epoch. *Communications Earth & Environment*, 1 (1) (2020) 1-13.
- [10] Lim, C., Jung, E., Lee, S., Jang, C., Oh, C., Shin, K.N., Global trend of cement production and utilization of circular resources. *Journal of Energy Engineering*, 29 (3) (2020) 57-63.
- [11] Andrew, R.M., Global CO₂ emissions from cement production. *Earth System Science Data*, 10 (4) (2018) 2213-2239.

-
- [12] Watts, J., Concrete: the most destructive material on Earth. *The Guardian*, 25 (2019) 1-9.
- [13] Peduzzi, P., Sand, rarer than one thinks. *Environmental Development*, 11 (2014) 208-218.
- [14] Roy, D.M., Alkali-activated cements: Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, 29 (2) (1999) 249-254.
- [15] Li, C., Sun, H., Li, L., A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1341-1349.
- [16] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20 (2007) 1261-1277.
- [17] Davidovits, J., Geopolymers: Inorganic polymers new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37 (1991) 1633-1656.
- [18] Smith, J.W., Comrie, D.C., Geopolymeric building materials in third world countries. In *Proceedings of the 1st International Conference of Geopolymer*, 88 (1988) 89-92. Compiègne, France.
- [19] Panyas, D., Giannopoulou, I.P., Perraki, T., Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301 (2007) 246-254.
- [20] Davidovits, J., Properties of geopolymer cements. In *Proceedings of First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1 (1994) 131-149. Kiev, Ukraine.
- [21] Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1323–1329.
- [22] Wan, Q., Rao, F., Song, S., García, R.E., Estrella, R.M., Patino, C.L., Zhang, Y., Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, 79 (2017) 45-52.

-
- [23]He, P., Wang, M., Fu, S., Jia, D., Yan, S., Yuan, J., Xu, J., Wang, P., Zhou, Y., Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. *Ceramics International*, 42 (2016) 14416-14422.
- [24]Kakali, G., Perraki, M., Synthesis and Characterisation of Slag Based Geopolymers. *Materials Science Forum*, 636-637 (2010) 155-160.
- [25]Yunsheng, Z., Wei, S., Qianli, C., Lin, C., Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 206-213.
- [26]Komljenovi, M., Bascarevi, Z., Bradic, V., Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 35-42.
- [27]Moon, J., Bae, S., Celik, K., Yoon, S., Kim, K.H., Kim, K.S., Monteiro, P.J.M., Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. *Cement and Concrete Composites*, 53 (2014) 97-104.
- [28]Nadoushan, M.J., Ramezaniapou A.A., The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 111 (2016) 337-347.
- [29]Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J., Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*, 43 (2013) 98-106.
- [30]Vásquez, A., Cárdenas, V., Robayo, R.A., Gutiérrez, R.M., Geopolymer based on concrete demolition waste. *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 1173-1179.
- [31]Posi, P., Thongjapo, P., Thamultree, N., Boontee, P., Kasemsiri, P., Chindaprasirt, P., Pressed lightweight fly ash-OPC geopolymer concrete containing recycled lightweight concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, 127 (2016) 450-456.
- [32]Heath, A., Paine, K., McManus, M., Minimising the global warming potential of clay based geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 78 (2014) 75-83.

-
- [33] Seiffarth, T., Hohmann, M., Posern, K., Kaps, Ch., Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders. *Applied Clay Science*, 73 (2013) 35-41.
 - [34] Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L.O., Carbon dioxide emission from the global cement industry. *Annual Review of Energy and Environment*, 26 (2001) 303-329.
 - [35] Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1590-1597.
 - [36] Amer, I., Kohail, M., El-Feky, M.S., Rashad, A., Khalaf, M.A., A review on alkali-activates slag concrete. *Ain Shams Engineering Journal*, 12 (2021) 1475-1499.
 - [37] Weil, M., Dombrowski, K., Buchwald, A., Life-cycle analysis of geopolymers. In *Geopolymers*, Cambridge, Woodhead Publishing, (2009) 194-210. ISBN 978-1-84569-449-4.
 - [38] McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., Riessen, A. van, Corder, G.D., Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *Journal of Cleaner Production*, 19 (2011) 1080-1090.
 - [39] Yang, K.H., Song, J.K., Song, K.I., Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete. *Journal of Cleaner Production*, 39 (2013) 265-272.
 - [40] Shehata, N., Mohamed, O.A., Sayed, E.T., Abdelkareem, M.A., Olabi, A.G., Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials. *Science of the Total Environment*, 836 (2022) 155577.
 - [41] Eltayeb, E., Ma, X., Zhuge, Y., Xiao, J., Youssf, O., Dynamic performance of rubberized concrete and its structural applications – An overview. *Engineering Structures*, 234 (2021) 111990.
 - [42] Liu, Y., Shi, C., Zhang, Z., Li, N., An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 144 (2019) 297-309.

-
- [43] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jialili, S., Alkali-activated binders: a review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1305-1314.
- [44] Naruphorn, D., Farzad, S., Daniel, C., pH-Sensitive polymer conjugates for anticorrosion and corrosion sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (12) (2018) 20876-20883.
- [45] Hao, B.H. Zeng, D. Deng, Q.Y., Song, X.Y., Zhou, T.T., Concrete reinforcement corrosion characteristics and grading evaluation under natural conditions. *Advances in Materials Research*, 1030-1032 (2014) 744-749.
- [46] Chen, K., Wu, D., Xia, L., Cai, Q., Zhang, Z., Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, 279 (2021) 122496.
- [47] Nodehi, M., Taghvaei, V.M., Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy. *Circular Economy and Sustainability*, 2 (2022) 165-196.
- [48] Almutairi, A.L., Tayeh, B.A., Adesina, A., Isleem, H.F., Zeyad, A.M., Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review. *Case Studies in Construction Materials*, 15 (2021) e00733.
- [49] Brito, J.de, Kurda, R., The past and future of sustainable concrete: A critical Review and new strategies on cement-based materials. *Journal of Cleaner Production*, 281 (2021) 123558.
- [50] Shi, C., Krivenko, P.V., Roy, D.M., Alkali-Activated Cements and Concrete, *CRC Press, New York*, (2006), 30-64. ISBN 978-0-415-70004-7.
- [51] Provis, J., van Deventer, J., Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, *Cambridge, Woodhead Publishing*, (2009) 37-50. ISBN 978-1-84569-449-4.
- [52] Ramezaniapour, A.A., Metakaolin. In *Cement Replacement Materials*, Springer Berlin, Heidelberg, (2013) 225-255. ISBN 978-3-662-51136-7.

-
- [53] Brindley, G.W., Nakahira, M., The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (7) (1959) 319-324.
- [54] Abdullah, M.M.A.B., Ming, L.Y., Yong, H.C., Tahir, M.F.M., Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. In: *Cement Based Materials, London, IntechOpen*, (2018) 239-264. ISBN 978-1-78984-153-4.
- [55] Lin, X., Ideta, K., Miyawaki, J., Wang, Y., Mochida, I., Yoon, S.H., MAS, STMAS and DQMAS NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite. *Applied Magnetic Resonance*, 44 (9) (2013) 1081-1094.
- [56] Singh, P.S., Bastow, T., Trigg, M., Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science*, 40,(15) (2005) 3951-3961.
- [57] Mwiti, M.J., Karanja, T.J., Muthengia, W.J., Thermal resistivity of chemically activated calcined clays-based cements. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, 16 (2018) 327-333.
- [58] Vickers, L., van Riessen, A., Rickard, W.D.A., Precursors and additives for geopolymer synthesis. *Fire Resistant Geopolymers*, (2015) 17-37.
- [59] Palomo, A., Blanco-Varela, M.T., Granizo, M.L., Puertas, F., Vazquez, T., Grutzeck, M.W., Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 29 (7) (1999) 997-1004.
- [60] Latella, B.A., Perera, D.S., Durce, D., Mehrtens, E.G., Davis, J., Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of $\text{Si}/\text{Al} \approx 2$ and $\text{Na}/\text{Al} \approx 1$. *Journal of Materials Science*, 43 (8) (2008) 2693-2699.
- [61] Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasit, P., Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. *Cambridge, Woodhead Publishing*, (2014) 539-555. ISBN 978-1-78242-276-1.
- [62] Kuenzel, C., Vandeperre, L.J., Donatello, S., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C., Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (10) (2012) 3270-3277.
- [63] Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C., Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 43 (2009) 218-223.

-
- [64] Zhao, J., Tong, L., Li, B., Chen, T., Wang, C., Yang, G., Zheng, Y., Eco-friendly geopolymer materials: A review of performance improvement, potential application and sustainability assessment. *Journal of Cleaner Production*, 307 (2021) 127085.
- [65] Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedeczek, J., Klein, P., Benito, P., Vaccari, A., Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Applied Clay Science*, 73 (2013) 56-64.
- [66] Samson, G., Cyr, M., Gao, X.X., Thermomechanical performance of blended metakaolin-GGBS alkali-activated foam concrete. *Construction and Building Materials*, 157 (2017) 982-993.
- [67] Zhan, J., Li, H., Pan, Q., Cheng, Z., Li, H., Fu, B., Effect of Slag on the Strength and Shrinkage Properties of Metakaolin-Based Geopolymers. *Materials*, 15 (2022) 2944.
- [68] Alghamdi, H., A review of cementitious alternatives within the development of environmental sustainability associated with cement replacement. *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (2022) 42433-42451.
- [69] Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C., Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 78 (2015) 110-125.
- [70] Provis, J.L., Bernal, S.A., Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*, 44 (1) (2014) 299-327.
- [71] Zhang, F., Xi, X., Yang, S., Research Progress in Corrosion Mechanism of Reinforced Alkali-Activated Concrete Structures. *Corrosion and Materials Degradation*, 2 (2021) 641-656.
- [72] Krivenko, P., Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8 (3) (2017) 323-334.
- [73] Awoyera, P., Adesina, A., A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. *Case Studies in Construction Materials*, 11 (2019) e00268.

-
- [74] Wang P.Z, Trettin R, Rudert V., Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Advances in Cement Research*, 17 (4) (2005) 161-167.
- [75] Amer, I., Kohail, M., El-Feky, M.S., Rashad, A., Khalaf, M.A., A review on alkali-activated slag concrete. *Ain Shams Engineering Journal*, 12 (2) (2021) 1475-1499.
- [76] The European Association representing metallurgical slag producers and processors. <https://www.euroslag.com/>
- [77] Wang, Q., Ding, Z.Y., Zhang, J., Qiu, L.G., Sui, Z.T., Study on slag-based geopolymer hydration process. *Key Engineering Materials*, 477 (2011) 67-71.
- [78] Wang, D.L., Chen, M.L., Tsang, D.D.C.W., Green remediation by using low-carbon cement-based stabilization/solidification approaches. In *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater*, Oxford, Butterworth-Heinemann, (2020) 93-118. ISBN 978-0-12-817982-6.
- [79] Wang, S-D., Scrivener, K.L., Pratt, P.L., Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 1033-1043.
- [80] Yang, K.H., Song, J.K., Ashour, A.F., Lee, E.T., Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1981-1989.
- [81] Long, W.J., Tan, X.W., Xiao, B.X., Han, N.X., Xing, F., Effective use of ground waste expanded perlite as green supplementary cementitious material in eco-friendly alkali activated slag composites. *Journal of Cleaner Production*, 213 (2019) 406-414.
- [82] Martinez-Lopez, R., Escalante-Garcia, J.I., Alkali activated composite binders of waste silica soda lime glass and blast furnace slag: Strength as a function of the composition. *Construction and Building Materials*, 119 (2016) 119-129.
- [83] Luhar, S., Chaudhary, S., Luhar, I., Development of rubberized geopolymer concrete: Strength and durability studies. *Construction and Building Materials*, 204 (2018) 740-753.

-
- [84]Wongsa, A., Sata, V., Nematollahi, B., Sanjayan, J., Chindaprasirt, P., Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer mortar incorporating crumb rubber. *Journal of Cleaner Production*, 195 (2018) 1069-1080.
- [85]Luhar, S., Chaudhary, S., Luhar, I., Thermal resistance of fly ash based rubberized geopolymer concrete. *Journal of Building Engineering*, 19 (2018) 420-428.
- [86]Huang, X., Pang, J., Liu, G., Chen, Y., The influence of equal amplitude high stress repeated loading on the mechanical and deformation characteristics of rubber concrete. *Construction and Building Materials*, 266 (2021) 121135.
- [87]Magyar Gumiabroncs Szövetség, Közlemény (2019), <https://hta.org.hu/europaban-a-hasznalt-gumiabroncsok-92-at-ujrahasznositjak-magyarorszagon-az-arany-85/>
- [88]Badur, S., Chaudhary, R., Utilization of hazardous wastes and by-products as a green concrete material through s/s process: a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 17 (2008) 42-61.
- [89]Adesina, A., Properties of Alkali Activated Slag Concrete Incorporating Waste Materials as Aggregate: A Review. *Materials Science Forum*, 967 (2019) 214-220.
- [90]European Tyre & Rubber Manufacturer's Association, European Tyre & Rubber Industry, Statistics—Edition 2019. <https://www.etrma.org/library/statistics-edition-2019/>
- [91]European Tyre & Rubber Manufacturer's Association, Annual Report 2017, Moving Innovation That Cares. <https://www.etrma.org/library/annual-report-2017/>
- [92]Xiao, Z., Pramanik, A., Basak, A.K., Prakash, C., Shankar, C., Material recovery and recycling of waste tyres-A review. *Cleaner Materials*, 5 (2022) 100115.
- [93]Torretta, V., Rada, E.C., Ragazzi, M., Trulli, E., Istrate, I.A., Cioca, L.I., Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review. *Waste Management*, 45 (2015) 152-160.
- [94]Huang, T.J., Chang, L.T., Design and evaluation of shock-absorbing rubber tile for playground safety. *Materials and Design*, 30 (2009) 3819-3823.
- [95]Kaliyavaradhan, S.K., Ling, T.C., Guo, M.Z., Mo, K.H., Waste resources recycling in controlled low-strength material (CLSM): A critical review on plastic properties. *Journal of Environmental Management*, 241 (2019) 383-396.

-
- [96] Ganjian, E., Khorami, M., Maghsoudi, A.A., Scrap-tyre-rubber replacement for aggregate and filler in concrete. *Construction and Building Materials*, 23 (5) (2009) 1828-1836.
- [97] Kong, D.L.Y., Sanjayan, J.G., Effect of elevated temperature on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 334-339.
- [98] Amran, M., Huang, S.S., Debbarma, S., Rashid, R.S., Fire resistance of geopolymer concrete: A critical review. *Construction and Building Materials*, 324 (2022) 126722.
- [99] Hassanli, R., Youssf, O., Mills, J.E., Karim, R., Vincent, T., Performance of segmental self-centering rubberized concrete columns under different loading directions. *Journal of Building Engineering*, 20 (2018) 285-302.
- [100] Ganesh, A.C., Muthukannan, M., Development of high performance sustainable optimized fibre reinforced geopolymer concrete and prediction of compressive strength. *Journal of Cleaner Production*, 282 (2021) 124543.
- [101] Pourbaba, M., Asefi, E., Sadaghian, H., Mirmiran, A., Effect of age on the compressive strength of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 175 (2018) 402-410.
- [102] Rivas-Vázquez, L.P., Suárez-Orduña, R., Hernández-Torres, J., Aquino-Bolaños, E., Effect of the surface treatment of recycled rubber on the mechanical strength of composite concrete/rubber. *Materials and Structures*, 48 (2015) s11527-s014.
- [103] Colom, X., Carillo, F., Cañavate, J., Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites Part A*, 38 (2007) 44-50.
- [104] Shanmugharaj, A.M., Kim, J.K., Ryu, S.H., UV surface modification of waste tire powder: Characterisation and its influence on the properties of polypropylene/waste powder composites. *Polymer Testing*, 24 (2005) 739-745.
- [105] Zhang, L., Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*, 47 (2013) 643-655.

-
- [106] Ibrahim, W.M.W., Hussin, K., Abdullah, M.M.A.B., Kadir, A.A., Binhussain, M.A., Review of Fly Ash-Based Geopolymer Lightweight Bricks. *Applied Mechanics and Materials*, 754–755 (2015) 452-456.
 - [107] El-Naggar, K.A.M., Amin, S.K., El-Sherbiny, S.A., Abadir, M.F., Preparation of geopolymer insulating bricks from waste raw materials. *Construction and Building Materials*, 222 (2019) 699-705.
 - [108] Jitsangiam, P., Suwan, T., Pimraksa, K., Sukontasukkul, P., Chindaprasirt, P., Challenge of adopting relatively low strength and self-cured geopolymer for road construction application: a review and primary laboratory study. *International Journal of Pavement Engineering*, 22 (2019) 1454-1468.
 - [109] Cheng, T.W., Chiu, J.P., Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 205-210.
 - [110] Tan, Q., Li, N., Xu, Z., Chen, X., Peng, X., Shuai, Q., Yao, Z., Comparative performance of cement and metakaolin based-geopolymer blocks for strontium immobilization. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127 (2019) 44-49.
 - [111] Yunsheng, Z., Wei, S., Qianli, C., Lin, C., Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 206-213.
 - [112] Novais, R.M., Pullar, R.C., Labrincha, J.A., Geopolymer foams: An overview of recent advantages. *Progress in Materials Science*, 109 (2020) 100621.
 - [113] Alzeer, M.I.M., MacKenzie, K.J.D., Keyzers, R.A., Porous aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers): a new class of environmentally benign heterogeneous solid acid catalysts. *Applied Catalysis A:General*, 524 (2016) 173-181.
 - [114] Luukkonen, T., Heponiemi, A., Runtti, H., Pesonen, J., Yliniemi, J., Lassi, U., Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18 (2019) 271-297.
 - [115] Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedeczek, J., Klein, P., Benito, P., Vaccari, A., Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Applied Clay Science*, 73 (2013) 56-64.

-
- [116] Wang, Z., Lu, D., Study on the effect of emulsifiers on the pore structures of geopolymer prepared by emulsing templating. *Materials Research Express*, 7 (2020) 055508.
 - [117] Zhang, G., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H., Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*, 56 (2014) 113-127.
 - [118] Bai, C., Colombo, P., Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, 44 (2018) 16103-16118.
 - [119] Papa, E., Medri, V., Kpogbemabou, D., Morinière, V., Laumonier, J., Vaccari, A., Rossignol, S., Porosity and insulating properties of silica-fume based foams. *Energy and Buildings*, 131 (2016) 223-232.
 - [120] Hajimohammadi, A., Ngo, T., Mendis, P., Sanjayan, J., Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams. *Materials & Design*, 120 (2017) 255-265.
 - [121] Kamseu, E., Nait-Ali, B., Bignozzi, M.C., Leonelli, C., Rossignol, S., Smith, D.S., Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements. *Journal of European Ceramic Society*, 32 (2012) 1593-1603.
 - [122] Leiva, C., Luna-Galiano, Y., Arenas, C., Alonso-Fariñas, B., Fernández-Pereira, C., A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic properties. *Waste Management*, 95 (2019) 504-512.
 - [123] Feng, J., Zhang, R., Gong, L., Li, Y., Cao, W., Cheng, X., Development of porous fly ash based geopolymer with low thermal conductivity. *Materials & Design*, 65 (2015) 529-533.
 - [124] Novais, R.M., Buruberri, L.H., Ascensão, G., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., Porous biomass fly ash geopolymers with tailored thermal conductivity. *Journal of Cleaner Production*, 119 (2016) 99-107.
 - [125] Palmero, P., Formia, A., Antonaci, P., Brini, S., Tulliani, J.M., Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization. *Ceramics International*, 41 (2015) 12967-12979.

-
- [126] Masi, G., Rickard, W.D.A., Vickers, L., Bignozzi, M.C., van Riessen, A., A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceramics International*, 40 (2014) 13891-13902.
 - [127] Verdolotti, L., Liguori, B., Capasso, I., Ericco, A., Caputo, D., Lavorgna, M., Iannace, S., Synergistic effect of vegetable protein and silicon addition on geopolymeric foams properties. *Journal of Material Science*, 50 (2015) 2459-2466.
 - [128] Cilla, M.S., Colombo, P., Morelli, M.R., Geopolymer foams by gelcasting. *Ceramics International*, 40 (2014) 5723-5730.
 - [129] Fameau, A.-L., Salonen, A., Effect of particles and aggregated structures on the foam stability and aging. *Comptes Rendus Physique*, 15 (8-9) (2014) 748–760.
 - [130] Petlitchkaia, S., Poulesquen, A., Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide. *Ceramics International*, 45 (2019) 1322-1330.
 - [131] Traven, K., Češnovar, M., Škapin, S.D., Ducman, V., High temperature resistant fly ash and metakaolin-based alkali-activated foams. *Ceramics International*, 47 (2021) 25105-25120.
 - [132] Cilla, M.S., de Mello Innocentini, M.D., Morelli, M.R., Colombo, P., Geopolymer foams obtained by the saponification/peroxide/gelcasting combined route using different soap foam precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 100 (2017) 3440-3450.
 - [133] Bai, C., Franchin, G., Elsayed, H., Conte, A., Colombo, P., High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macroporous structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 4243-4249.
 - [134] Bai, C., Colombo, P., High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. *Ceramics International*, 43 (2017) 2267-2273.
 - [135] Bai, C., Ni, T., Wang, Q., Li, H., Colombo, P., Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018) 799-805.

-
- [136] Stochero, N.P., de Souza Chami, J.O.R., Souza, M.T., de Moraes, E.G., de Oliveira, A.P.N., Green glass foams from wastes designed for thermal insulation. *Waste Biomass Valorization*, 12 (3) (2021) 1609-1620.
- [137] Owwoeye, S.S., Matthew, G.O., Ovienmhanda, F.O., Tunmilayo, S.O., Preparation and characterization of foam glass from waste container glasses and water glass for application in thermal insulations. *Ceramics International*, 46 (2020) 11770-11775.
- [138] Asim, N., Alghoul, M., Mohammad, M., Amin, M.H., Akhtaruzzaman, M., Amin, N., Sopian, K., Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers. *Construction and Building Materials*, 199 (2019) 540-548.
- [139] Sazama, P., Bortnovsky, O., Ďedeček, J., Tvarůžková, Z., Sobalík, Z., Geopolymer based catalysts – New group of catalytic materials. *Catalysis Today*, 164 (2011) 92-99.
- [140] Macphee, D.E., Folli, A., Photocatalytic concretes – The interface between photocatalysis and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 85 (2016) 48-54.
- [141] Zhang, Y., Liu, L., Xu, Y., Wang, Y., Xu, D., A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210 (2012) 146-150.
- [142] Zhang, Y., Liu, L., Fly ash based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology*, 11 (2013) 353-358.
- [143] Li, L., Wang, S., Zhu, Z., Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (2006) 52-59.
- [144] Innocentini, M.D.M., Botti, R.F., Bassi, P.M., Paschoalato, C.F.P.R., Flumignan, D.L., Franchin, G., Colombo, P., Lattice-shaped geopolymer catalyst for biodiesel synthesis fabricated by Additive Manufacturing. *Ceramics International*, 45 (2019) 1443-1446.

TÉZISPONTOK

1. Bizonyítottam, hogy különböző hulladékanyagok (kezelt gumiőrlemény, kohósalak, kaolingyapot) felhasználásával, alkáli aktiválást alkalmazva, a gumiőrlemény/homok arány optimálásával olyan kompozit rendszer alakítható ki, amelynek fizikai sajátságai (nyomószilárdság akár 44,0 MPa) összemérhetők a vonatkozó termékszabványban (EN 197-1) megkövetelt második szilárdsági osztályú cementekével.
2. Megállapítottam, hogy a szabványos (EN 12390-2) módon és méretben történő előállítással és tárolással a hulladék bázisú alkáli aktivált cementek (AAC-ek) szilárdsági értékei maximálhatók, a fejlesztett kompozitok mechanikai tulajdonságait tekintve versenyképesek a klasszikus kötőanyagokkal. Amellett, hogy a szilárdság meghaladja az összehasonlításban vizsgált klinker-takarékos cement (CEM III/B 32,5 N-LH/SR) szabványban megkövetelt értékét, a fejlesztett kompozit 2,5-szer több hulladékot is tartalmaz, mint a CEM III kohósalakcementből előállított habarcs.
3. Megállapítottam, hogy a gumiszemcsék és az AAC mátrix között fellépő kompatibilitás problémát sem a cementiparban általánosan használt betonfolyósító, sem pedig a műanyagiparban bevált hidrofilizáló szerek nem orvosolják, viszont a gumi felületének kémiai, illetve fizikai úton történő kezelése megoldást jelent. A legjelentősebb szilárdság-növekedés (55%-os javulás a kiindulási állapothoz képest) kénsavval történő kezeléssel érhető el. A kezelés hatására bekövetkező, FT-IR vizsgálatokkal igazolt anyagszerkezeti változások a gumiszemcsék saját szilárdságának javításával (Shore A keménység mérés) is hozzájárulnak a kompozit szilárdságának növeléséhez.
4. Bemutattam, hogy a kénsavval kezelt gumiőrlemény és szálerősítés együttes alkalmazásával előállított hulladék bázisú AAC kompozitok nem csak statikus, hanem ismétlődő terhelésnek kitett helyeken is alkalmazhatók, jól viselik a ciklikus igénybevételt, így a mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképesség határozottan javítható (44,0 MPa → 47,3 MPa, 8%-os növekedés).

5. Bizonyítottam, hogy elszappanosítás/peroxid-bomlás/gélesítés (EPG) kombinált eljárással lehetséges tervezetten változtatható porozitású és optimális szilárdságú habosított szerkezeti anyagok előállítása. A pórusrendszer szabályozása a habosítószer és a különböző stabilizálószer kombinációjával valósítható meg; H_2O_2 oldat alkalmazásával, illetve a stabilizáló szerek és peroxid (S/H) arányának változtatásával kvázi tetszőlegesen szabályozható nyílt porozitású (5,8 – 67,5% (V/V)) termékek állíthatók elő.
6. Bizonyítottam, hogy nem csak kontrollált tulajdonságú, multifunkciós habok fejleszthetők, hanem megoldást találtam az alumino-szilikát forrás extrém vízigényéhez párosuló, a habok száradási zsugorodásának és az abból fakadó erőteljes repedezésének meggátolására is. Ennek során mosási és hőkezelési programokat dolgoztam ki. Bemutattam, hogy a szervesanyag-tartalom csökkentése (mosás) kritikus jelentőséggel bír a minták későbbi égetése során, a megfelelő hőkezelés pedig gyorsítja az alkáli aktiválási reakció lezajlását, katalizálja a H_2O_2 bomlását és elősegíti az elszappanosítási folyamatot, ami végeredményben az egymással összekapcsolódó, átmenő pórusok mennyiségének növekedését eredményezi.
7. Megállapítottam, hogy az AAC habok hőkezelése kiterjed azok égetésére is, ami nem csupán a szervesanyag-mentesítés eszközeként szolgál, hanem alkalmazásával a releváns fizikai tulajdonságok javulnak, a nyílt porozitás 1/3-ával, a nyomószilárdság pedig akár 6,5-szeresével is növelhető.
8. Igazoltam, hogy a tömb típusú AAC habok multifunkciós felhasználási lehetőségeket rejtnek magukban, előnyös fizikai sajátságaiknak (nyomószilárdság 8,6 MPa, nyílt porozitás 77,7% (V/V), testsűrűség 499 kg/m³, hővezetési tényező 0,041 W/mK, fajlagos felület 4,3 m²/g) köszönhetően teljesíthetik a legtöbb olyan gyakorlati követelményt, amelyekkel a hőszigetelő anyagoknak és a katalizátorhordozóknak rendelkezniük kell.
9. Bemutattam, hogy a fejlesztett AAC habok önmagukban (felületükön félvezető tulajdonságokkal rendelkező fémionok megkötése nélkül) is rendelkeznek fotokatalitikus aktivitással, pórusszerkezetüknek és nagy fajlagos felületüknek köszönhetően figyelemreméltó potenciállal rendelkeznek a levegő- és szennyvíztisztítási eljárásokban.

THESIS STATEMENTS

1. I have demonstrated that by using different waste materials (treated crumb rubber, blast furnace slag, kaolin wool fibre), alkaline activation and optimizing the rubber/sand ratio, a composite system can be developed with physical properties (compressive strength even 44.0 MPa) comparable to those of the second strength class cements specified in the product standard (EN 197-1).
2. I have concluded that the strength values of waste-based alkali activated cements (AACs) can be maximised by producing and storing specimens in a standard way and size (EN 12390-2). The physical properties of such materials are competitive with those of traditional binders. Moreover, the compressive strength of the developed AAC composite, which contains 2.5 times more waste than the mortar produced from the CEM III slag cement, exceeds the strength value stipulated by the standard for clinker-saving green cement.
3. I have concluded that the compatibility problem between the rubber particles and the AAC matrix could not be remedied either by the superplasticizer commonly used in the cement industry or by hydrophilizing agents proven in the plastics industry. However, the adhesion between the rubber particles and the matrix can be improved by chemical or physical surface treatment of the rubber. The most significant increase in strength (55% improvement compared to the initial value) can be achieved through sulphuric acid treatment. The changes in material structure as a result of the treatment, as confirmed by FT-IR studies, also contribute to the increase in strength of the composite by improving the strength of the rubber particles (Shore A hardness measurement).
4. I have shown that waste-based AAC composites produced by combining sulphuric acid-treated crumb rubber and fibre reinforcement can be used not only in static but also in repetitive load applications, withstand cyclic loading well, and thus the resistance to mechanical stresses can be significantly improved (44.0 MPa → 47.3 MPa, 8% increase in strength).

5. I have demonstrated that the combined technique of saponification/peroxide decomposition/gel casting (SPG) can be used to produce foamed structural materials with a designed porosity and optimum strength. The control of the pore structure can be achieved by a combination of the foaming agent and various stabilizers; by using H₂O₂ solution and by varying the stabilising agent:peroxide (S:F) ratio, AAC foams with a quasi-arbitrarily controllable open porosity (5.8–67.5 vol%) can be produced.
6. I have demonstrated that not only multifunctional foams with controlled properties can be developed, but have also found a solution to prevent the drying shrinkage and consequent severe cracking of the foams, due to the extreme water demand of the aluminosilicate source. In doing so, I developed washing and heat treatment programmes. I have shown that the pre-reduction of the organic matter content (by washing) is critical during the firing of the samples, and that proper heat treatment accelerates the alkali activation reaction, catalyses the decomposition of H₂O₂ and promotes the saponification process, which ultimately leads to an increase in the amount of interconnected and open pores.
7. I have found that the thermal treatment of AAC foams also includes their firing, which not only serves as a method of organic matter removal, but also improves the relevant physical properties, open porosity can be increased by 1/3 and compressive strength by up to 6.5 times.
8. I have confirmed that bulk-type AAC foams have remarkable potential for multifunctional applications and will meet most of the requirements set out for thermal insulation materials and catalyst supports due to their favourable physical properties (compressive strength 8.6 MPa, open porosity 77.7 vol%, bulk density 499 kg/m³, thermal conductivity 0.041 W/mK, specific surface area 4.3 m²/g).
9. I have demonstrated that the developed AAC foams themselves have photocatalytic activity (without the binding of metal ions with semiconducting properties on their surface), and have considerable potential in air and wastewater treatment processes due to their pore structure and high specific surface area.

A doktori értekezés témaköréhez tartozó közlemények

I. A PhD dolgozat alapját képező közlemények

Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent közlemény

1. Boros, A., Varga, C., Prajda, R., Jakab, M., Korim, T. (2021) Development of waste-based alkali-activated cement composites. *Materials*, 14, 5815 (IF: 3,623 (2021)).
2. Boros, A., Korim, T. (2022) Development of geopolymer foams for multifunctional applications, *Crystals*, 12, 386 (IF: 2,589 (2021)).
3. Balczár, I., Boros, A., Kovács, A., Korim, T. (2022) Foamed geopolymer with customized pore structure. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 28 (4), 287-296 (IF: 0,925 (2021))

Idegen nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

4. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2017) Synthesis of inorganic polymers based on different raw materials, *12th Conference for Young Scientists in Ceramics*, Novi Sad, Serbia, October 18-21., ISBN: 978-86-6253-082-0, p. 120.
5. Boros, A., Korim, T., Balczár, I., (2018) Alkali activated cement foams as catalyst supports, *Seventeenth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering*, Belgrade, Serbia, December 5-7., ISBN: 978-86-80321-34-9, p. 39.
6. Boros, A., Korim, T. (2019) Photochemical activity of metakaolin based geopolymer foams, *13th Conference for Young Scientists in Ceramics*, Novi Sad, Serbia, October 16-19., ISBN: 978-86-6253-104-9, p. 96.

Magyar nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

7. Boros, A., Balczár, I., Korim, T., (2017) Változtatható porozitású szervesetlen polimerek előállítási lehetősége, *XXIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Déva, Románia, Október 25-28., ISSN:1843-6293, p. 21.
8. Boros, A., Korim, T., (2017) Kombinált eljárással (GEP) előállított tervezett porozitású alkáli aktivált szervesetlen polimer habok, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XVII.*, Veszprém, December 04.

9. Boros, A., Korim, T., (2018) Alkáli aktivált szervetlen polimer habok előállítása GEP módszerrel, *Műszaki Kémiai Napok 2018*, Veszprém, Április 24-26., ISBN 978-963-396-107-0, p. 21.
10. Boros, A., Korim, T., (2018) Kaolin alapú AASP habok zsugorodásának és repedési hajlamának csökkentése, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XVIII.*, Veszprém, November 26.
11. Boros, A., Korim, T., Prajda, R. (2020) Ipari hulladékanyagok felhasználási lehetőségeinek vizsgálata AAC-bázisú kompozitok előállítására, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XX.*, Veszprém, November 16.

Idegen nyelvű poszter

12. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2018) Alkali activated cement foam blends based on metakaolinite and ground granulated blast furnace slag, *14th International Ceramics Congress*, Perugia, Italy, June 4-8.
13. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2018) Production of inorganic polymer foams with combined foaming process (GSP), *FEMS JUNIOR EUROMAT CONFERENCE 2018*, Budapest, July 8-12.
14. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2018) Investigation of kaolin based inorganic polymer foams, *11th Chemistry Conference*, Plovdiv, Bulgaria, October 11-13.
15. Boros, A., Korim, T., (2019) Production of crack free catalyst supports from metakaolin based geopolymers, *5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, Belgrade, Serbia, June 11-13., ISBN 978-86-80109-22-0, p. 117.
16. Boros, A., Korim, T., (2019) Special application possibilities of metakaolin based geopolymer foams, *Twenty-first Annual Conference YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019*, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6., ISBN 978-86-919111-4-0, p. 107.

Magyar nyelvű poszter rövid előadással

17. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2017) Tervezett porozitású alkáli aktivált szervetlen polimerek előállítása, *XI. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, Október 15-17., ISBN 978-615-5270-40-6, p. 61.

II. A PhD dolgozat tématerületét érintő közlemények

Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent közlemény

1. Balczár, I., Korim, T., Hullár, H., Boros, A., Makó, É. (2017) Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation, *Construction and Building Materials*, 137, 216-223 (IF: 3,169 (2017))

Magyar nyelvű, hazai folyóiratban megjelent közlemény

2. Eniszné Bódogh, M., Hegedűs-Dobrádi, A., Jakab, M., Korim, T., Soósne Balczár, I., Boros, A., Kovács, A., Kristófné Makó, É. (2021) Nemfémes szervetlen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek fejlesztése a Pannon Egyetemen, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 127 (3-4), 153-159.

Magyar nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

3. Boros, A., Korim, T., (2015) Szervetlen polimer bázisú kötőanyagok előállítása alternatív nyersanyagok felhasználásával, *Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia Műszaki Tagozat*, Veszprém, November 18.
4. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2016) Geopolimerek előállítási lehetőségeinek vizsgálata eltérő fajlagos felületű kiindulási komponensek felhasználásával, *Műszaki Kémiai Napok 2016*, Veszprém, Április 24-26., ISBN 978-963-396-087-5, p. 155-156.
5. Boros, A., Korim, T., (2017) Szervetlen polimer bázisú kötőanyagok előállítása alternatív nyersanyagok felhasználásával, *XXXIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Műszaki Tudományi Szekció*, Dunaújváros, Április 6-8., ISBN 978-963-9915-88-6, p. 64.
6. Balczár, I., Korim, T., Boros, A., Hullár, H. (2017) Hőszigetelő tulajdonságú kötőanyagrendszerek, *XI. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, Október 15-17., ISBN 978-615-5270-40-6, p. 39.
7. Balczár, I., Korim, T., Boros, A., Hullár, H. (2018) Hőszigetelő tulajdonságú kötőanyagrendszerek, *Műszaki Kémiai Napok 2018*, Veszprém, Április 24-26., ISBN 978-963-396-107-0, p. 75.

8. Boros, A., Korim, T., (2019) Rejtett hidraulikus sajátságokkal rendelkező, CaO-ban szegény, természetes bányatermékek alkáli aktiválása, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX.*, Veszprém, December 02.

Idegen nyelvű poszter

9. Boros, A., Korim, T., Balczár, I. (2016) Comparative Analysis of Inorganic Polymers Obtained by Raw Materials with Different Properties, 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Miskolc-Lillafüred, October 03-07., ISBN 978-963-12-6592-7, p. 143.
10. Boros, A., Balczár, I. Korim, T., Makó, É. (2017) Production of inorganic polymers with different raw material activating methods based on kaolin, 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Budapest, July 9-13., ISBN 978-963-454-094-6, p. 51-52.

A doktori értekezés témaköréhez nem kapcsolódó közlemény

Idegen nyelvű poszter

1. Boros, A., Korim, T., (2017) Analysis of application of lighting technology waste glass for ceramic industry, *Slovak and Czech Glass Conference & Seminar on Defects in Glass*, Trenčianske Teplice, Slovakia, June 28-30.

Köszönetnyilvánítás

Elképesztő belegondolni abba, hogy mennyi minden szükséges egy doktori értékezés elkészítéséhez. A szakmai tudáson és segítségen túl elengedhetetlen az erkölcsi, lelki és mentális támogatás is. Szerencsésnek tartom magam, amiért az elmúlt évek alatt végig olyan emberek álltak mellettem, akik ezt megadták számomra. Elsőként témavezetőmnek, dr. Korim Tamásnak szeretnék köszönetet mondani, aki kezdettől fogva biztatott arra, hogy vágjak bele a PhD képzésbe, mindig hitt bennem, rugalmasan kezelte a határidő módosításaimat, díjazta a barokk körmondataimat és nem sajnálta még a szabadidejét sem arra, hogy minden ötletet, kételyt és apró részletet átbeszéljünk.

Szeretnék köszönetet mondani a Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézeti Tanszék valamennyi munkatársának, akiknek segítségével nélkül nem lettem volna képes idáig eljutni. Marcsi, Kristóf, Margó, Éva, Smici, Adri, Andris, Ida, Annamari, Andrea, Miki, Csilla és Bandi megtanítottak arra, hogy nincs lehetetlen és bármilyen terv kivitelezhető a rendelkezésre álló eszközökkel. Köszönöm a Kávézós Gang-nek, hogy a nehezen induló reggeleken és a hosszan tartó napokon vidámságukkal erőt öntöttek belém.

Külön szeretnék köszönetet mondani Szabóné dr. Bárdos Erzsébet tanárnőnek a fotokémiai kísérletekben, dr. Varga Csillának és Heller Balázsnak pedig a ciklikus terheléses tesztekben nyújtott önzetlen szakmai segítségéért. Dr. Szabóné dr. Ravasz Bernadettnek, Laczkó Lászlónak, Guba Sándornak, Salamon Mirandának és Prajda Rolandnak szintén sokat köszönhetek.

Hálával tartozom családtagjaimnak, akik bár sokszor egy szót sem értettek abból, amit csináltam, mégis nap, mint nap bátorítottak és mellettem álltak. Köszönöm szüleimnek, hogy a lelki és anyagi támogatáson túl példamutató magatartással jártak előttem. Köszönöm öcsémnek, Viktornak, hogy a legmélyebb gödrökbe is velem tartott és bolondságával segített onnan kimászni. Köszönöm férjemnek, Adriánnak töretlen szeretetét, gondoskodását, türelmét és fáradhatatlan lelkesítését. Adrián és Viktor a nyugodt magánéleti háttér mellett sokkal többet adtak nekem, elfogadták a bennem élő házimanót és Dobbyt ugyanolyan örömmel fogadták, mint Adrit.

Végül pedig köszönöm mindenkinek, aki segített eljutni az alagút végére és a vonatfűtők ellenére kitartott mellettem. Csodálatosak vagytok!

Veszprém, 2023. január

Fitosné Boros Adrienn