

Geopolimer-biomassza kompozit mechanikai tulajdonságainak vizsgálata

AMBRUS MÁRIA tanszéki mérnök, Miskolci Egyetem MFK, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

DR. DEBRECZENI ÁKOS egyetemi docens, Miskolci Egyetem MFK, Bányászati és Geotechnikai Intézet

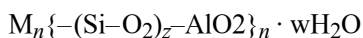
DR. MUCSI GÁBOR egyetemi docens, Miskolci Egyetem MFK, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet



A tanulmányban erőművi pernye alapú geopolimer és fás biomassza szinergikus hasznosításának lehetőségét vizsgáljuk szálerősített termékek előállítására, különös tekintettel a szilárd alapanyagok arányának a mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatására. A kompozitok testsűrűségének, egytengelyű nyomószilárdságának és hajlító-húzószilárdságának alapján megállapítható, hogy a pernye/biomassza arány növelése minden esetben pozitív hatással volt a vizsgált tulajdonságokra.

Bevezetés

A geopolimerek olyan szeretlen, polimer szerkezetű anyagok, melyek előállításához magas reaktív alumínium-oxid és szilícium-dioxid tartalmú szilárd alapanyagra (pl. metakaolin, pernye, kohászati salak stb.) és lúgos vagy savas kémhatású aktiváló oldatra van szükség. Az ezek reakciója során végbemenő polimerizációs és polikondenzációs folyamatok hatására létrejövő úgynevezett poliszilát szerkezet az alábbi általános képlettel írható le [1]:



ahol:

M: töltéskiegyenlítéshez szükséges kation (Na^+ , K^+ , Ca^{++}),

n: polikondenzációs fok,

z: Si/Al moláris arány ($z = 1, 2$ vagy 3)

w: kapcsolódó vízmolekulák száma.

Habár a geopolimerek esetenként előnyösebb mechanikai tulajdonságokkal, illetve jobb savakkal, tűzzel és szulfátokkal szembeni ellenállóképességgel rendelkeznek, mint a hagyományos Portland cement termékek, törési tulajdonságaikat tekintve a geopolimerek is rideg anyagok, és viszonylag alacsony hajlítószilárdsággal rendelkeznek [2]. Azonban szálerősítés alkalmazásával javíthatók a geopolimerek ezen tulajdonságai. Szálerősített geopolimerek előállítására számos természetes és mesterséges szál alkalmazható. A természetes szálak sűrűsége és ára alacsonyabb, mint például a műanyag szálaknak, valamint toxicitásukat tekintve is előnyösebb és környezetbarátabb alternatívát kínálnak [3]. A mesterséges szálakkal összehason-

lítva hátrányuk, hogy a geopolimer előállításához szükséges lúgos közegben a növényi szálakból kicsapódhatnak különböző poliszacharidok, pl. cellulóz, hemi-cellulóz stb., mely negatív hatással lehet a geopolimerek mechanikai tulajdonságaira. Emellett a növényi eredetű szálaknak nagy a vízmegkötő képessége, valamint tulajdonságaik növényenként változhatnak [4].

Szálerősítéshez alkalmazható természetes alapanyag például a pamutszál. A nemzetközi irodalomban 10 mm átlagos hosszúságú és 0,2 mm átlagos átmérőjű lúgálló pamutszálak hatását vizsgálták, melyet különböző mennyiségben (0,3, 0,5, 0,7 és 1 m/m%) adtak a geopolimerhez. A 28 napos próbatetek Rockwell-keményiségét, egytengelyű nyomó- és ütőszilárdságát [5], testsűrűségét, porozitását és hajlító-húzószilárdságát [6] mérték. A kísérletek során megállapították, hogy a testsűrűség értékek csökkentek a pamutszálak hozzáadásával (szálerősítés nélküli próbatetekhez képest), azonban a többi vizsgálat során a legmagasabb értékeket a 0,5 m/m% tartalmú próbatetek esetén érték el, mivel nagyobb mennyiségű szál használata esetén nem volt megfelelő a szálak eloszlása a geopolimer mátrixban [5], [6]. Tehát megállapítható, hogy a szálerősített geopolimerek esetén kiemelkedő fontossággal bír a felhasznált szálak mennyiségének optimalizálása, ugyanis a szükségesnél nagyobb mennyiség adagolása negatív hatással van a geopolimerek mechanikai tulajdonságaira.

Pamutszálak mellett gyapotszárból készült szálak és őrlemények lehetséges használatát is vizsgálták szálerősítés céljából. A magas vízfelvevő képessége miatt a gyapotszárakat részben különböző módokon előkezelték a geopolimer kompozitok előállítása előtt: NaOH oldatban, PVA oldatban, illetve motorolajban áztatva. A kísérletek eredményei alapján a gyapotszár

örlemények töltőanyagként viselkedtek a geopolimer mátrixban, növelve azok nyomószilárdságát. A gypotszár szálak esetében lúgos oldattal előkezelt szálak alkalmazásával sikerült a legmagasabb nyomó- és hajlítószilárdság értékeket elérni [4].

Duan és szerzőtársai fűrészpör-geopolimer kompozitok tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy több mint 5% fűrészpör adagolásával nagymértékben változott a geopolimer bedolgozhatósága. Fűrészpör hozzáadásával csökkenthető volt a geopolimer zsuorodása, főként hosszabb érlelési idő esetén. A próbatestek nyomószilárdsága 14 napos korig elhanyagolható változást mutat, azonban 28 nap elteltével nagymértékű növekedést figyeltek meg. Hajlítószilárdságukat tekintve a fűrészpör adagolás minden esetben növelte a próbatestek hajlítószilárdságát, 20% használatával sikerült a legmagasabb értékeket elérni [7].

Gyakorisága és rövid tenyészideje miatt nagy figyelmet kapott a szizál szálak alkalmazása is. Már 1 m/m% szizál hozzáadásával is növelhető a geopolimer nyomó- és hajlítószilárdsága [3], mely tulajdonságok a szálak különböző kémiai kezelésével tovább javíthatók [8]. Egyéb szálerősítés céljából vizsgált természetes szálak közé tartozik továbbá a bambusz [9], kender [10], kókuszrost [11], juta és banán is [12].

A tanulmányban hársfa kéreg és háncs apríték alkalmazhatóságát vizsgáltuk szálerősített geopolimer kompozit előállítás céljából. A kísérletek során a geopolimer alapanyagként használt pernye és a biomasza arányának változtatásának a kompozitok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását tanulmányoztuk.

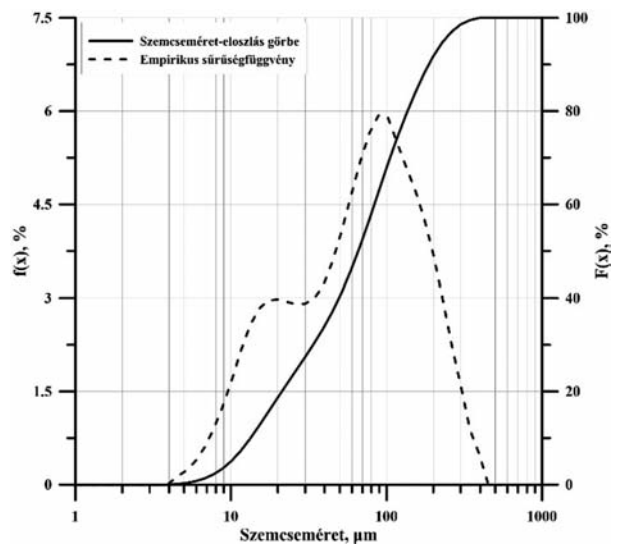
Anyagok, vizsgálati módszerek

Az erőműi pernye felhasználása előtt a mintaanyag szárítására, majd szitálására volt szükség, hogy eltávolíthatók legyenek az 1 mm-nél durvább szemcsék, mint például a salak, az el nem égett szén vagy egyéb szennyezők. A pernye főbb tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: A pernye tulajdonságai

Anyagtulajdonság	Érték
Nedvességtartalom	25,0%
Szemcsesűrűség	1,84 g/cm ³
Halmazsűrűség	0,63 g/cm ³
Izzítási veszteség	0,37 m/m%
Geometriai fajlagos felület	956,02 cm ² /g
BET fajlagos felület	14,68 m ² /g

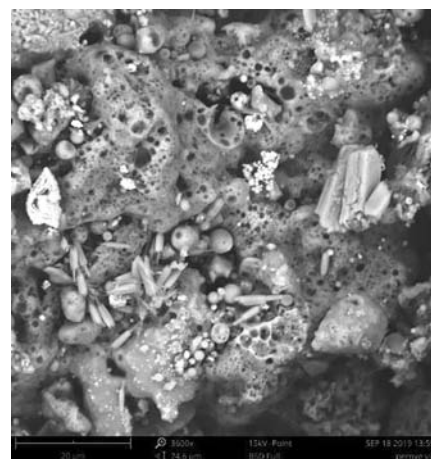
A pernye szemcseméreteloszlást és sűrűségfüggvényét Horiba LA-950 V2 lézeres szemcseméret elemző készülékkel vizsgáltuk, az eredmények az 1. ábrán láthatók. A nyers pernye nevezetes szemcseméret értékei $x_{10} = 13,36 \mu\text{m}$, $x_{50} = 65,78 \mu\text{m}$ és $x_{90} = 187,18 \mu\text{m}$. A szemcsesűrűség-eloszlás görbének két lokális maximumhelye figyelhető meg, $\sim 11 \mu\text{m}$ és $\sim 100 \mu\text{m}$ szemcseméretnél.



1. ábra: A pernyeminta szemcseméret-eloszlása és relatív sűrűségfüggvénye

A pernye kémiai összetételét Rigaku Supermini 200 röntgenspektrométerrel vizsgáltuk. A pernye fő összetevői SiO₂ (39,8 m/m%), Al₂O₃ (14,0 m/m%), CaO (12,1 m/m%), Fe₂O₃ (11,2 m/m%), SO₃ (6,5 m/m%), MgO (3,41 m/m%), K₂O (1,61 m/m%), Na₂O (0,54 m/m%), TiO₂ (0,495 m/m%) és MnO (0,176 m/m%). Megállapítható, hogy a geopolimerizáció szempontjából fontos oxidok (SiO₂ és Al₂O₃) a pernye közel 55 m/m%-át teszik ki. A további $\sim 10 \text{ m/m}\%$ -ot többek között Ba (512 ppm), Zn (280 ppm), Sr (254 ppm), Zr (101 ppm), Cu (95 ppm), Cr (95 ppm) és Pb (61 ppm) alkotja.

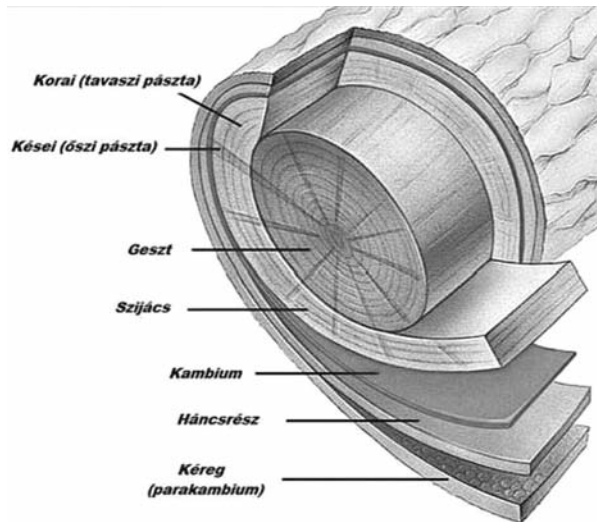
Az ásványos összetételt Bruker D8 Advance röntgen pordiffraktométer segítségével határoztuk meg. A pernye 59,30 m/m%-a üveges, amorf fázis, ami fontos a kötőanyagként történő hasznosítás szempontjából. A kristályos fázis esetén 9,3 m/m%-ban különböző vas-tartalmú ásványokat tartalmaz (maghemit és hematit), míg 8,47 m/m%-át különféle kalcium- és magnézium-szulfátok (pl. calcit, dolomit stb.) teszi ki. Ezen összetevők mellett különböző szilícium és alumínium tartalmú ásványokat tartalmaz a pernye, mint például kvarc, albit, illit, muszkovit stb.



2. ábra: A lignit pernye SEM felvétele, 3600× nagyítás

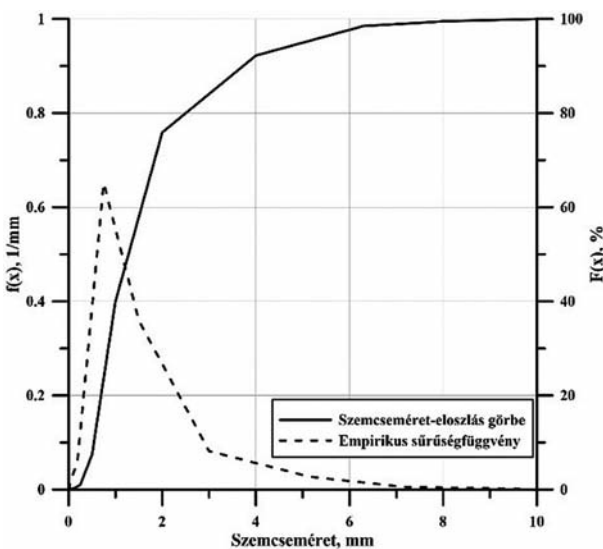
A mikroszerkezetet Phenom ProX EDX pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A SEM felvételen (2. ábra) változatos alakú és méretű szemcsék figyelhetők meg. A vizsgált mintát a pernyére jellemző sferikus szemcsék mellett tús, illetve szabálytalan, porózus szemcsék alkotják.

A kísérletekhez használt biomassza egy nagyjából 45-60 éves, 30-40 mm átmérőjű hársfa volt, mely a Soproni Egyetem Botanikus Kertjéből származik 2018-ból. A kérget és a háncsot leválasztva a fáról (3. ábra) a biomassza szálakat kalapácsos malommal állítottuk elő, 10 mm-es szitabetét használatával.



3. ábra: A fatörzs rétegei [13]

A biomassza apríték szemcseméret-eloszlásának és sűrűségfüggvényének meghatározása szitaelemzéssel történt, az eredmények a 4. ábrán láthatók.



4. ábra: A pernyeminta szemcseméret eloszlása és sűrűségfüggvénye

Az empirikus sűrűségfüggvény-görbe alapján megállapítható, hogy a biomassza apríték a legnagyobb mennyiségben 0,5-1 mm méretű szemcséket tartalmaz. A 0,5-1 mm-es frakcióról készült felvétel (5. ábra)

alapján megállapítható, háncs részről előállított szálak mellett nagy mennyiségben található kéreg apríték.



5. ábra: A 0,5-1 mm-es biomassza frakció

A nyers lignit pernyét és fás biomasszát 3 különböző arányban kevertük:

- 1/3 (25 m/m% pernye – 75 m/m% biomassza);
- 1/1 (50 m/m% pernye – 50 m/m% biomassza);
- 3/1 (75 m/m% pernye – 25 m/m% biomassza).

A geopolimerekhez szükséges aktiváló oldat 25 m/m% 8 M-os NaOH oldat és 75 m/m% vízüveg, melynek az összetétele 25,3% SiO₂; 13,7% Na₂O, 2,7% K₂O és 58,3% H₂O. Az aktiváló oldat és szilárd alkotók aránya 1/1 volt.

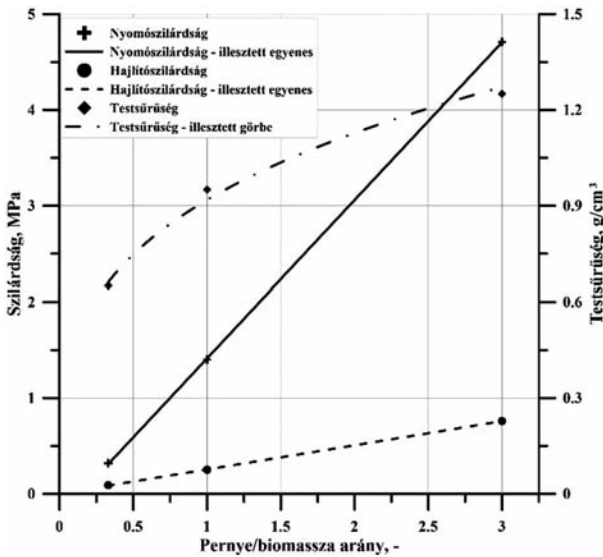
A próbatetek előállításának első lépéseként a meghatározott tömegarányú pernyét és az aktiváló oldatot összekevertük, hozzáadtuk a biomassza szálakat, majd formaelválasztó olajjal bekent, 40x40x160 mm-es sablonokba töltöttük. A formába töltött pasztákat a Nyersanyagelőkészítési és Eljárástechnikai Intézetben található vibrációs asztal segítségével 1 percig tömörítettük. Ezután a keverékeket 24 órán át levegőtől elzárta, állandó hőmérsékleten pihentetés után hőkezeltük (1 órás felfűtés, 6 órás hőkezelés 6 órán át). A lehűlt geopolimer kompozitok hajlító-húzószilárdságát és egytengelyű nyomószilárdságát további 5 nap levegőtől elzárta pihentetés után mértük.

Eredmények

A geopolimer-biomassza kompozit próbatetek hajlító-húzószilárdság és egytengelyű nyomószilárdság, a szilárdság értékek relatív szórása és testsűrűség értékeit a 2. táblázat foglalja össze. A mért értékekre illeszthető görbék a 6. ábrán láthatók.

2. táblázat: A próbatetek szilárdság- és testsűrűség-vizsgálatának eredményei

Pernye/ bio- massza arány	Hajlító-húzó szilárdság		Egytengelyű nyomó-szilárdság		Test- sűrűség g/cm ³
	MPa	relatív szórás	MPa	relatív szórás	
1/3	0,09	0,20	0,32	0,17	0,65
1/1	0,25	0,09	1,40	0,09	0,95
3/1	0,75	0,17	4,71	0,06	1,25



6. ábra: A geopolimerek szilárdság és testsűrűség értékei

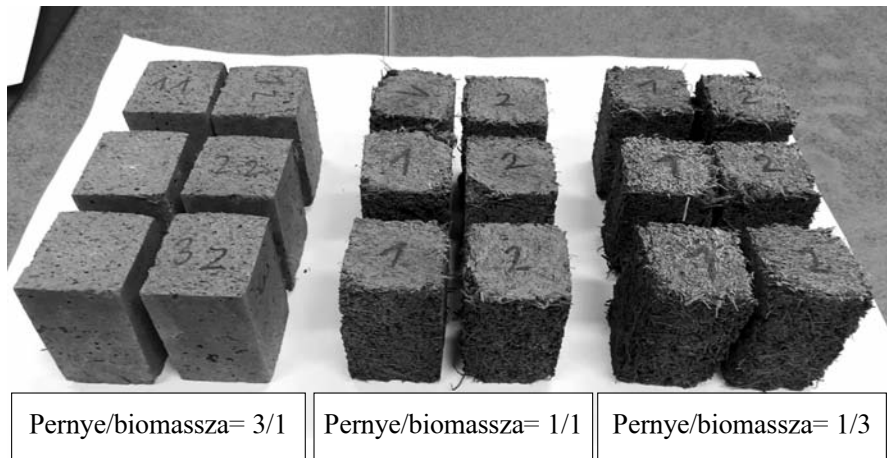
A legnagyobb hajlító-húzószilárdság érték 0,75 MPa volt 3/3-as pernye/biomassza arány esetén, mely a legalacsonyabb 1/3-as aránnyal elért hajlítószilárdsághoz képest (0,09) több mint 8-szor nagyobb érték. A minták hajlítószilárdság értékei lineáris növekedést mutattak a pernye/biomassza arány növelésének függvényében, mely az (1) egyenlettel írható le, melynek korrelációs együtthatója $R^2 = 0,999$.

$$y = 0,52x + 0,003 \quad (1)$$

A hajlítószilárdsági vizsgálatok során megfigyelhető volt, hogy a törés bekövetkezte után a geopolimer-biomassza kompozitok továbbra is képesek voltak terhelést felvenni, a mintatestek nem estek darabokra. Nagy alakváltozások után is maradt némi szilárdsága a kompozitoknak.



7. ábra: Hajlító próbatetest (pernye/biomassza arány 1/3) a vizsgálat után



8. ábra: A nyomószilárdság-vizsgálatra előkészített próbatestek

Az egytengelyű nyomószilárdság vizsgálatokat a hajlító próbatestekből készült 60 mm magasságú és 40x40 mm-es keresztmetszetű próbatesteken végeztük el. A 1/3-as pernye/biomassza arányú próbatestek nyomószilárdsága 0,32 MPa volt, azonban az arány 3-ra történő emelése közel 15×-ös nyomószilárdság növekedést eredményezett, 4,71 MPa-ra. Ennek oka, hogy az alacsonyabb pernye/biomassza arányú kompozitok több kötőanyagot tartalmaznak, ezáltal tömörebb szerkezetű, nagyobb szilárdságú próbatestek állíthatók elő. Az értékekre illeszthető egyenest $R^2 = 0,999$ korrelációs együtthatóval a (2) egyenlet írja le.

$$y = 1,647x - 0,233 \quad (2)$$

A pernye/biomassza arány csökkenésével egyre alacsonyabb testsűrűség érhető el: A legmagasabb érték (1,25 g/cm³) 3/3-as arány esetén volt megfigyelhető, mely majdnem a felére csökkent (0,65 g/cm³) 1/3-as arány használatával. Ez a pernye és a biomassza sűrűség-különbségével magyarázható: amennyiben a

próbatest nagyobb mennyiségben tartalmaz nagyobb sűrűségű pernyét, mint alacsonyabb sűrűségű biomasszát, az előállított próbatestek testsűrűsége is magasabb lesz. A testsűrűség értékekre illeszthető görbe a (3) egyenlettel fejezhető ki, a korrelációs együttható $R^2 = 0,999$.

$$y = x^{0,296} \times 0,918 \quad (3)$$

Összefoglalás

A tanulmányban biomassza szálerősítésű geopolimer kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk, különböző pernye/biomassza arány alkalmazása mellett. A biomassza adagolás növelésével mind az egytengelyű nyomó-, mind a hajlító-húzószilárdsága csökkent a kompozitnak. A szilárdsági értékek és a pernye/biomassza arány között lineáris kapcsolatot tapasztaltunk. A kisebb biomassza tartalmú kompozitok nagyobb szilárdsága a próbatestek nagyobb geopolimer

kötőanyag tartalmával magyarázható, mely jobban kitöltötte a biomassza szálak közötti teret, mint az alacsonyabb pernye/biomassza arányú kompozitok esetében. Ebből kifolyólag a testsűrűség értéke is nőtték a biomassza arány növekedésével, azonban ebben az esetben a növekedés hatványfüggvénnyel írható le.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. Továbbá műszeres analitikai háttér biztosításáért köszönetünket fejezzük ki az „Innovatív Finomőrlési-Szemcsetervezési Technológiák Laboratórium Fejlesztése a Miskolci Egyetem Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodás Kiválósági Központban” című GINOP 2.3.3-15-2016-00019 sz. projektnek.

A szerzők szeretnék köszönetet mondani *Móricz Ferencnek* az XRF vizsgálat, valamint *Dr. Kristály Ferencnek* az XRD vizsgálat elvégzéséért.

IRODALOM

- [1] Y. H. M. Amran, R. Alyousef, H. Alabduljabbar, M. El-Zeaidani: „Clean production and properties of geopolymer concrete; A review”, *J. Clean. Prod.*, vol. 251, p. 119679, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119679.
- [2] G. Silva, S. Kim, R. Aguilar, and J. Nakamatsu: „Natural fibers as reinforcement additives for geopolymers – A review of potential eco-friendly applications to the construction industry”, *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 23, p. e00132, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.SUSMAT.2019.E00132.
- [3] K. Korniejenko, M. Lach, and J. Mikula: „Mechanical properties of composites based on geopolymers reinforced with sisal”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 706, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/706/1/012007.
- [4] B. Zhou, L. Wang, G. Ma, X. Zhao, and X. Zhao:

„Preparation and properties of bio-geopolymer composites with waste cotton stalk materials”, *J. Clean. Prod.*, vol. 245, p. 118842, Feb. 2020, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2019.118842.

- [5] T. Alomayri and I. M. Low: „Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites”, *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 1, no. 1, pp. 30–34, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.JASCER.2013.01.002.
- [6] T. Alomayri, F. U. A. Shaikh, and I. M. Low: „Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 50, pp. 1–6, Jul. 2013, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2013.01.013.
- [7] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, and W. Luo: „Fresh properties, mechanical strength and microstructure of fly ash geopolymer paste reinforced with sawdust”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 111, pp. 600–610, May 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.091.
- [8] K. Senthilkumar et al.: „Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 174, pp. 713–729, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.04.143.
- [9] R. A. Sá Ribeiro, M. G. Sá Ribeiro, K. Sankar, and W. M. Kriven: „Geopolymer-bamboo composite – A novel sustainable construction material”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 123, pp. 501–507, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.037.
- [10] H. Simonova et al.: „Crack initiation of selected geopolymer mortars with hemp fibers”, *Procedia Struct. Integr.*, vol. 13, pp. 578–583, 2018, doi: 10.1016/j.prostr.2018.12.095.
- [11] A. Wongsu, R. Kunthawatwong, S. Naenudon, V. Sata, and P. Chindaprasirt: „Natural fiber reinforced high calcium fly ash geopolymer mortar”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 241, p. 118143, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118143.
- [12] M. Boopalan, M. Niranjana, and M. J. Umaphathy: „Study on the mechanical properties and thermal properties of jute and banana fiber reinforced epoxy hybrid composites”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 51, pp. 54–57, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.02.033.
- [13] E. Pollák: A bőrfeldolgozóiparban felhasznált fa, papír és fémanyagok jellemzői, alkalmazási területei. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet.

AMBRUS MÁRIA műszaki földtudományi mérnök (BSc) tanszéki mérnök a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézeténél 2018 óta. Angol nyelvű környezetmérnöki MSc tanulmányait 2019 februárjában kezdte. Eddig összesen 12 folyóirat cikkel és konferencia kiadványban megjelent tanulmánnyal rendelkezik, amelyek többnyire angol nyelven kerültek kiadásra. Több jelenleg futó kutatási projektben közreműködik az ipari hulladékok geopolimerizációja témakörében.

DR. DEBRECZENI ÁKOS okl. bányamérnök (1989) a Miskolci Egyetem Bányászati és Geotechnikai Intézet Tanszékének vezetője, a Műszaki Földtudományi Kar dékánhelyettese, a műszaki tudomány kandidátusa (1994).

DR. HABIL. MUCSI GÁBOR okl. előkészítéstechnikai mérnök (2002) a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar dékánhelyettese, a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet egyetemi docense. PhD fokozatát 2009-ben, habilitált doktor címét 2019-ben szerezte. Fő kutatási területe az ipari hulladékok előkészítése és hasznosítása, ásványi anyagok aprítása, őrlése. 210 publikációja jelent meg, bejelentett találmányok és szabadalmak száma: 5. Projekt és ipari K+F munkáinak száma közel 100, PhD disszertáció, diplomaterv, szakdolgozat és TDK dolgozat konzultációk száma: 103.