

Alacsony aktivitású kaolin és agyagtermékek dúsítási és mechanikai aktiválási kísérletei geopolimer alkalmazásra

Szabó R.^{1*}, Ambrus M.², Dolgos F.³, Mucsi G.⁴, Kristály F.⁵

¹ Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, roland.szabo@uni-miskolc.hu

² Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, maria.ambrus@uni-miskolc.hu

³ Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, ejtdolgf@uni-miskolc.hu

⁴ Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, gabor.mucsi@uni-miskolc.hu

⁵ Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet, askkf@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A kutatómunka különféle agyagok (kaolin, „sárga” és „kék” téglagyag) reakcióképességének növelésére fókuszál ásványelőkészítési műveletekkel, úgymint osztályozás és mechanikai aktiválás, geopolimer előállítása céljából. A kaolin nedves közegű osztályozását és egyúttal ásványi alkotóinak dúsíthatóságát hidrociklonban vizsgáltuk különböző üzemeltetési paraméterek (eltérő örvénykereső csőátmérő és szuszpenzió térfogati koncentráció) mellett, megtalálva a kaolinit dúsítás optimális paramétereit. A „sárga” és „kék” agyag esetében nem volt szükséges a dúsítás, másrészt az agyagásvány tartalom is komplexebb, kevesebb kaolinit és több illit, illetve klorit jellemzi. A kaolin finomterméket, valamint az előaprított agyagokat nagy energiasűrűségű keverőmalomban, azonos őrlési paraméterek mellett mechanikailag aktiváltuk. A kaolinban és agyagőrleményekben őrlés hatására bekövetkező szerkezeti változásokat Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) analízissel bizonyítottuk. Az őrleményekből 8 M-os NaOH oldat felhasználásával előállított geopolimereket egytengelyű nyomószilárdság vizsgálat és kémiaiszerkezet vizsgálat (FTIR) alapján minősítettük. A legjobb szilárdságot a 20 perces őrleményekből készült geopolimerek adták (kaolin esetén 8 MPa, „sárga” és „kék” agyag esetén 3,5; illetve 3,4 MPa). Az eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy mind a kaolin mind az agyagok reakcióképessége jelentősen javítható megfelelő mechanikai kezelési műveletek alkalmazásával, mely geopolimerek esetén nagyobb fokú geopolimerizációhoz vezet.

1 Bevezetés

A cementgyártás CO₂-kibocsátáshoz való jelentős hozzájárulása és az éghajlatváltozással kapcsolatos növekvő aggodalmak következtében a cement új, alternatív kötőanyagokkal való helyettesítése a fenntarthatóság javításának lehetséges alternatívájává vált. Az amorf vagy üveges fázist tartalmazó alkáli- és alkáliföldfém aluminoszilikátok lúgos közegben (pl. NaOH, KOH stb.) való oldásával – az alapanyagok kémiai összetételétől függően – alkáli aktivált cementek (AAC) vagy geopolimerek állíthatók elő [1, 2], melyek bizonyítottan olyan jó tulajdonságokkal rendelkezhetnek, mint a hagyományos portlandcement-alapú termékek [2-6]. A geopolimer szintézishez – a helyi elérhetőségtől függően – különféle primer (agyag, pumicit, kaolin stb.) vagy szekunder (pl. erőműi pernye, salak, vörösiszap) nyersanyagok használhatók [7-11]. A klasszikus és egyben legalkalmasabb geopolimer alapanyag a termikusan amorfizált kaolin, kereskedelmi nevén a metakaolin, egy Al-szilikát mátrix,

amely maradéktalanul reagál a Na-lúgokkal [2]. A jó minőségű, termikusan aktivált metakaolinhoz azonban nagy tisztaságú alapanyag szükséges. Az alacsonyabb kaolinit tartalmú, egyéb agyagásványokat is tartalmazó agyagokat is lehet termikusan aktivált geopolimer alapanyagként használni, azonban a mechanikai aktiválás és amorfizálás is megoldást jelent [12].

A különféle agyagokat széles körben alkalmazzák, főként kerámiaipari alapanyagként porcelán és durvakerámiák gyártására, de feldolgozott, tisztított ásványaikat felhasználják a polimer-, gumi- és gyógyszeriparban, különféle festékekben és kozmetikumokban reológiai tulajdonságok javítására szolgáló komponensként, valamint katalizátorként, bortisztítóként és olajadszorbensként egyaránt [13-14]. Az agyagok olcsó és világszerte jelentős mennyiségben rendelkezésre álló nyersanyagforrásnak tekinthetők, ezáltal megbízható forrást jelenthetnek a geopolimergyártáshoz. Ugyanakkor, geopolimer alapanyagként való felhasználásukat alacsony reaktivitásuk nagymértékben befolyásolja, mely azonban különféle folyamatokkal (pl. termikus vagy mechanikai aktiválással, illetve kémiai előkezeléssel) jelentősen fokozható [12, 15]. Emellett az agyagok (pl. a kaolin) reakcióképessége javítható a kevésbé reaktív alkotók (pl. kvarc, földpátok) eltávolításával is, mely elsősorban fizikai osztályozással (pl. hidrociklonnal vagy szitálással) valósítható meg [16, 17].

Jelen tanulmány a hidrociklonban dúsított és mechanikailag aktivált kaolin, illetve mechanikailag aktivált agyagok geopolimerizációs folyamatának vizsgálatával foglalkozik a geopolimerek szilárdságára és szerkezetére vonatkozóan.

2 Anyagok és módszerek

2.1 Anyagok

Jelen tanulmányban felhasznált kaolinminta az Üveg-Ásvány Kft.-től (Kolozsvar, Románia), míg az agyagminták („sárga” és „kék” agyag) a Mályi téglagyár agyagbányájából származtak. A kaolin röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálattal (XRD) megállapított fő kőzetalkotó ásványai a kaolinit (45,4 wt%) és kvarc (31,7 wt%) voltak. Emellett muszkovit (7 wt%) és egyéb ásványok (pl. illit, ortoklász) is megtalálhatók voltak benne. A mályi agyagminták főként kvarcot (27-30 wt%, kaolinitet (2-3 wt%, illitet (24 wt%) muszkovitet (8-11 wt%), kalcitot (3-4 wt%) és dolomitot (2-3 wt%) tartalmaztak. Szemcseméretüket tekintve jelentős eltérés nem mutatkozott az agyagmintákban. A „sárga” agyag medián (x_{50}) szemcsemérete 13,9 μm , a „kék” agyagé 10,6 μm , míg geometriai fajlagos felületük (SSA) 6588, illetve 5489 cm^2/g volt. Ezzel szemben a kaolin szemcseméret-tartománya durvább ($x_{50}=18,9 \mu\text{m}$, $\text{SSA}=5143 \text{cm}^2/\text{g}$).

2.2 Mérési módszerek

Az alapanyagokat az osztályozási és őrlési vizsgálatok előtt szárítottuk és több lépcsőben (pofás törőn és kalapácsos törőn) aprítottuk. A kaolin nedves közegű osztályozását hidrociklonban végeztük különböző örvénykereső csőméret (10 és 30 mm átmérő) és szuszpenzió térfogati koncentráció ($C_v=1; 2; \text{és } 4 \text{ V/V}\%$) mellett. Optimális beállításnál szétválasztott kaolin finomterméket, illetve az előaprított agyagmintákat keverőmalomban, desztillált vizes közegben, azonos őrlési paraméterek ($v_{\text{kerületi}}=10 \text{ m/s}$, $t_{\text{őrlési}}=1, 5 \text{ és } 20 \text{ min}$) mellett mechanikailag aktiváltuk. A kaolin és agyagörlemények jellemző szemcseméreteit (x_{10} , x_{50} és x_{80}), valamint az SSA-t Horiba LA-950V2 lézeres szemcsenagyság elemző készülékkel határoztuk meg. Az alapanyagok és geopolimerek szerkezeti vizsgálatához JASCO FTIR 4200 típusú spektrométert használtunk. Minden minta esetén 3 mérést végeztünk, melyet átlagoltunk. A geopolimerek előállítása 8 M-os NaOH oldat felhasználásával történt 0,92 aktiváló oldat/szilárd anyag (L/S) aránynál. A geopolimer pasztákat 20×20×20 mm-es kockaformákba öntöttük,

mindegyik keverékből három-három mintát készítettünk. A geopolimermintákat szobahőmérsékleten, zárt körülmények között tároltuk 24 órán át, majd további 24 órán keresztül 60 °C-on hőkezeltük. Ezután szobahőmérsékleten öregítettük azokat a 7 napos nyomószilárdsági vizsgálatok elvégzéséig.

3 Eredmények

3.1 Kaolin osztályozása

Az 1. táblázat különböző örvénykereső csőátmérő alkalmazásával és különböző térfogati koncentrációjú szuszpenzió feladásnál kapott termékek nevezetes szemcseméreteit, fajlagos felületét és tömegkihozatalát (K) tartalmazza. A táblázat alapján elmondható, hogy az örvénykereső cső méretének, illetve a feladott szuszpenzió koncentrációjának növelésével a hidrociklon felső (finom) termékének mennyisége is növekedett. Az eredmények alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy osztályozás szempontjából optimális értékek 30 mm örvénykereső cső átmérő és 4 V/V%-os szuszpenzió használatával érhetőek el, ezért a keverőmalmi őrléshez e paraméterbeállítások mellett előállított finomterméket (K-30-4-F) használtuk.

1. táblázat Hidrociklon termékek nevezetes szemcseméreteinek és fajlagos felületének változása eltérő örvénykereső csőátmérő és szuszpenzió térfogati koncentráció esetén

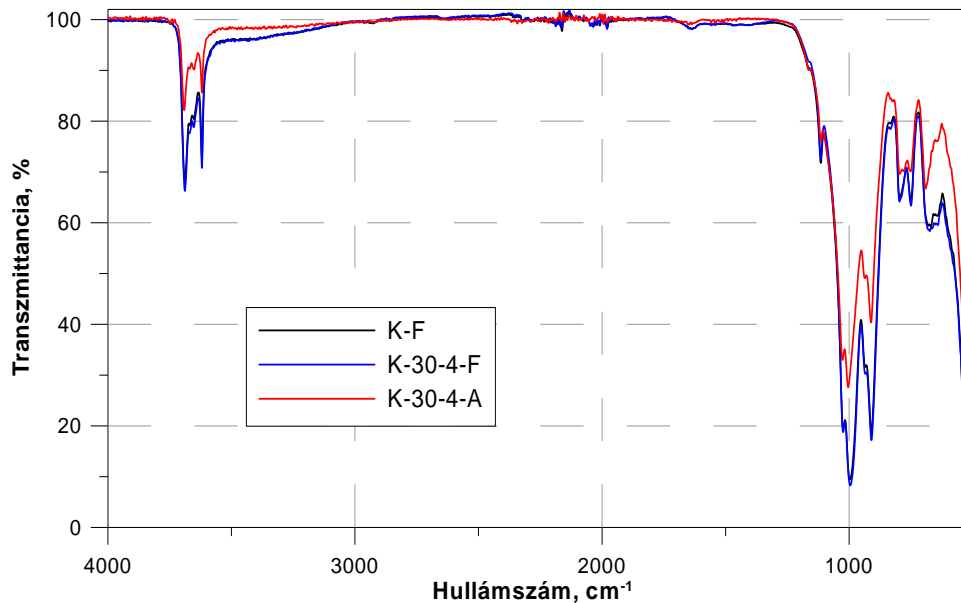
| Örvénykereső csőátmérő: 10 mm | | | | | | |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| C_v (V/V%) | 1 | | 2 | | 4 | |
| | Alsó termék | Felső termék | Alsó termék | Felső termék | Alsó termék | Felső termék |
| x_{10} (μm) | 4,71 | 1,89 | 4,36 | 0,91 | 4,17 | 0,49 |
| x_{50} (μm) | 21,54 | 8,81 | 18,78 | 7,09 | 18,87 | 6,94 |
| x_{80} (μm) | 76,67 | 26,78 | 53,81 | 17,88 | 50,58 | 16,74 |
| SSA (cm^2/cm^3) | 10106 | 22506 | 10238 | 33954 | 7599 | 35930 |
| K (%) | 82,15 | 17,85 | 82,40 | 17,60 | 82,62 | 17,38 |
| Örvénykereső csőátmérő: 30 mm | | | | | | |
| C_v (V/V%) | 1 | | 2 | | 4 | |
| | Alsó termék | Felső termék | Alsó termék | Felső termék | Alsó termék | Felső termék |
| x_{10} (μm) | 11,37 | 3,20 | 9,17 | 3,2679 | 12,97 | 2,15 |
| x_{50} (μm) | 45,77 | 10,59 | 37,96 | 10,77 | 51,05 | 11,59 |
| x_{80} (μm) | 82,00 | 25,55 | 74,77 | 26,44 | 86,95 | 27,82 |
| SSA (cm^2/cm^3) | 2344,8 | 13983 | 2898,4 | 13338 | 2062,1 | 20753 |
| K (%) | 21,91 | 78,09 | 21,41 | 78,59 | 19,99 | 80,01 |

Az optimális dúsítási paraméterek mellett előállított termékek, illetve a nyers kaolin (K-F) főbb ásványi összetételét a 2. táblázatban foglaltuk össze. A termékek tömegkihozatalának figyelembevételével megállapítható, hogy a felső (finom)termékben dúsult a kaolinit ásvány több mint 94%-a, míg az alsó (durva)termék (K-30-4-A) főként kvarcot tartalmazott.

2. táblázat Kaolin termékek ásványi összetétele

| Fázis neve | K-F | K-30-4 F | K-30-4-A |
|---------------|------|----------|----------|
| kvarc | 31,7 | 24,2 | 63,0 |
| Kaolinite 1A | 20,2 | 23,4 | 11,1 |
| Muscovite 2M1 | 7,0 | 9,9 | 7,2 |
| Kaolinite 1d | 25,3 | 27,2 | - |
| amorf | 10,4 | 7,2 | 7,3 |

Az 1. ábra a hidrociklon termékek IR-spektrumát mutatja. A jól kristályosodott kaolinit jellemzően négy abszorpciós sávval rendelkezik 3500 és 3750 cm^{-1} között, amelyek megfelelnek az -OH csoportok nyújtó rezgéseinek [18]. Ezek a sávok 3700, 3670, 3650 cm^{-1} -nél, valamint 3620 cm^{-1} -nél a figyelhető meg. Az 1. ábra látható, hogy a K-30-4-A termék spektrumán a sávok intenzitása lényegesen kisebb, mint az eredeti kaolin (K-F) és a K-30-4-F termék esetén, mely eltérő összetétel (alacsonyabb kaolinitartalom) miatt következhetett be. További jelentős eltérés, hogy a Si-O-Al kötések sávjai (750 és $\sim 524 \text{ cm}^{-1}$) kettős sávként jelennek meg a K-30-4-A termék spektrumán, és egyetlen sávként a K-F és a K-30-4-F termék esetében, amely szintén eltérő szerkezetet feltételez [19].



1. ábra Hidrociklon termékek FTIR spektrumai

4 Mechanikai aktiválás

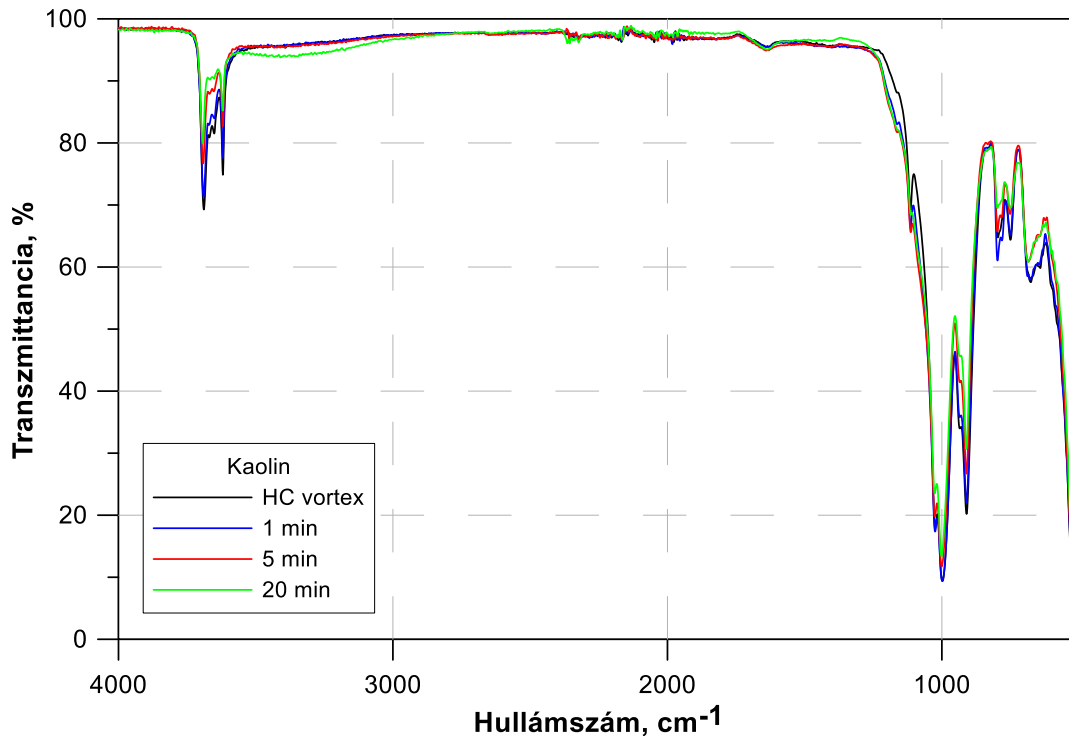
4.1 Kaolin

Órlés hatására a kaolin szemcseméretében és fajlagos felületében bekövetkező változásokat a 3. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat alapján megállapítható, hogy az órlési idő növelésével csökkent a kaolin szemcsemérete és nőtt a fajlagos felülete. A kaolin fajlagos felülete 20 perces keverőmalmi órlés során 16,5-szeresére ($\text{SSA}=14,67 \text{ m}^2/\text{g}$) növekedett a 0 perces (kiindulási) kaolinmintához ($\text{SSA}=0,89 \text{ m}^2/\text{g}$) viszonyítva. Megállapítható továbbá az is, hogy 20 perc órlés után a szemcsék több mint 80%-a 300 nm alatt volt, és a medián szemcseméret 170 nm.

3. táblázat Kaolinórlemények nevezetes szemcseméreteinek és fajlagos felületének változása az őrlési idő függvényében

| Őrlési idő | 0 min | 1 min | 5 min | 20 min |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| x_{10} (μm) | 2,01 | 0,19 | 0,13 | 0,09 |
| x_{50} (μm) | 11,94 | 3,57 | 0,29 | 0,17 |
| x_{80} (μm) | 26,99 | 11,02 | 6,30 | 0,29 |
| SSA (m^2/g) | 0,89 | 4,60 | 8,45 | 14,67 |

A 2. ábra feltüntetett őrlemények IR spektruma alapján elmondható, hogy a hosszan tartó őrlés eredményeként, a kezdetben rendezett szerkezetre utaló, -OH kötésekhez tartozó sávok (3694 és 3620 cm^{-1}) intenzitása fokozatosan csökkent. A belső hidroxilok őrléssel történő gyorsabb felbomlása összefüggésbe hozható egy protonvándorlási mechanizmussal az újonnan létrehozott felszíni hidroxilok és az adszorbeált H_2O molekulák felé, amelyek kevésbé erősen kötöttek [20]. Az Al-OH hajlító rezgésekhez tartozó sávok (935 és 910 cm^{-1}) hasonló intenzitáscsökkenésen mentek keresztül őrlés során, mint az -OH kötések. Őrlés hatására a kaolinit szerkezetének torzulását a Si-O nyújtó rezgések csökkenése és eltűnése is szemlélteti 1115 és 1024 cm^{-1} -nél [20, 21]. Megfigyelhető továbbá $675\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ között lévő, Mg/Al-OH kötésre és Al-O kötés nyújtó rezgésére utaló sáv is, amely kezdetben több kisebb sávból épült fel, ami az őrlés során a 675 cm^{-1} -nél jelentkező keskenyebb sávvá alakult át. Az Al-O kötésre utaló, 640 cm^{-1} -nél jelentkező sáv intenzitása őrlés hatására jelentősen lecsökkent.



2. ábra Kaolin őrlemények FTIR spektrumai

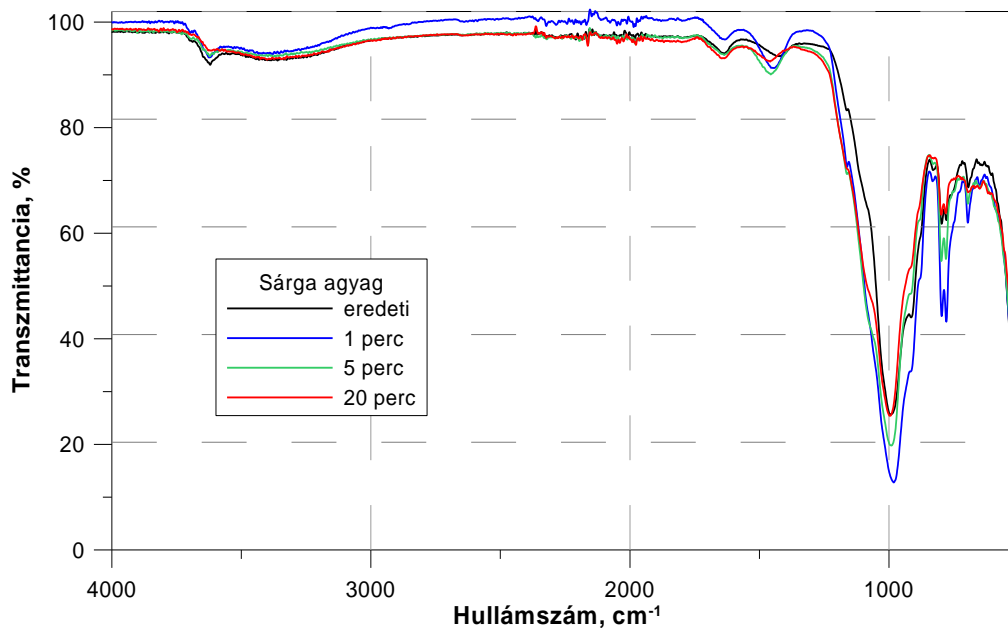
4.1.1 Agyagok

A 4. táblázat a „sárga” és „kék” agyagőrlemények nevezetes szemcseméreteit és fajlagos felületét tartalmazza. A 4. táblázat alapján hasonló megállapítás tehető, mint a kaolin őrlése során tapasztaltak, vagyis az őrlési idő növelésével csökkent az őrlémények szemcsemérete, míg fajlagos felületük növekedett. A „sárga” agyag fajlagos felülete 20 perces keverőmalmi őrlés után több mint 20-szorosára növekedett, míg a „kék” agyag fajlagos felülete ugyanekkora őrlési idő után több mint 22-szeresére változott a kiindulási mintához viszonyítva. Míg a kiindulási „sárga” agyagminta 80%-a kb. 30 μm alatti volt, addig 20 perces őrlést követően az anyag már több, mint 80%-ban 0,28 μm alatti szemcséket tartalmazott. Hasonló megállapítás tehető a „kék” agyag esetén is, ahol 20 perces őrlés hatására a minta 80%-ban tartalmazott 350 nm méretű szemcséket.

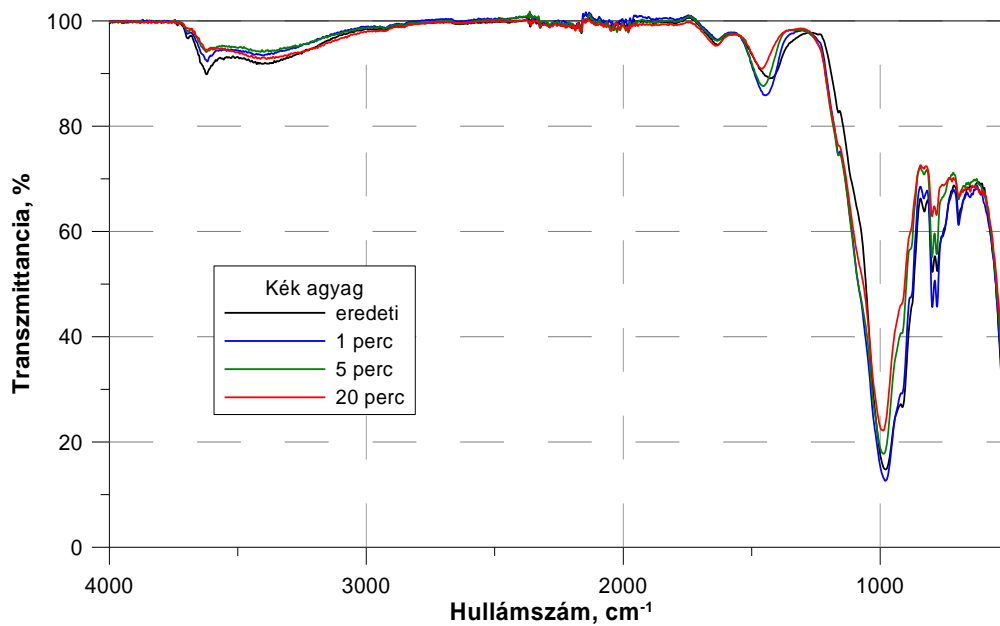
4. táblázat Az agyagminták nevezetes szemcseméreteinek és fajlagos felületének változása az őrlés során

| <i>Sárga agyag</i> | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|---------------|
| <i>Őrlési idő</i> | <i>0 min</i> | <i>1 min</i> | <i>5 min</i> | <i>20 min</i> |
| <i>x₁₀ (μm)</i> | 3,76 | 0,23 | 0,12 | 0,10 |
| <i>x₅₀ (μm)</i> | 13,91 | 5,87 | 0,27 | 0,18 |
| <i>x₈₀ (μm)</i> | 30,31 | 13,6 | 4,58 | 0,28 |
| <i>SSA (cm^2/cm^3)</i> | 17471 | 67242 | 232230 | 354510 |
| <i>Kék agyag</i> | | | | |
| <i>Őrlési idő</i> | <i>0 min</i> | <i>1 min</i> | <i>5 min</i> | <i>20 min</i> |
| <i>x₁₀ (μm)</i> | 3,54 | 0,31 | 0,12 | 0,10 |
| <i>x₅₀ (μm)</i> | 10,63 | 5,50 | 0,31 | 0,20 |
| <i>x₈₀ (μm)</i> | 19,28 | 11,33 | 4,48 | 0,35 |
| <i>SSA (cm^2/cm^3)</i> | 14486 | 50007 | 215610 | 322910 |

Az eredeti agyagok, illetve agyagőrlemények FTIR spektrumait megvizsgálva megállapítható, hogy mindkét agyagtípust („sárga” agyag 3. ábra és „kék” agyag **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.**) a következő fő sávok jellemzik. A 3300 és 3750 cm^{-1} közötti és 1636 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sávok az –OH csoportok nyújtó és hajlító rezgéseinek felelnek meg. 1440 cm^{-1} -nél jelentkező sávok karbonát (kalcit és dolomit) jelenlétére utalnak. A 995 cm^{-1} -nél jelentkező sávok Si–O–Si, Al–O–Si kötésekre, a 796 és 749, valamint 512 cm^{-1} -nél jelentkező sávok Si–O–Al kötésekre, míg a 910 cm^{-1} -nél megjelenő sáv Al–OH kötésre utalnak [18-20]. Megfigyelhető, hogy 3620 cm^{-1} -nél jelentkező –OH csoportok nyújtó rezgéseinek megfelelő abszorpciós sávok intenzitása az agyagőrleményekben az őrlési idő növelésével egyre inkább csökkent, ami a kristályrács roncsolódására utal. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a „kék” agyagnál (4. ábra) eredetileg 978 cm^{-1} -nél jelentkező Si–O kötések sávja az őrlés hatására magasabb hullámszám felé tolódott, a minta 20 perces őrlése után már 990 cm^{-1} -nél jelentkezett, ami szintén szerkezeti átrendeződésre utal. Ugyanez figyelhető meg a „sárga” agyag esetén is (3. ábra). Emellett az is látható, hogy a 797 és 780, valamint 547 cm^{-1} -nél jelentkező, Si–O–Al kötésekre utaló sávok, valamint a 910 cm^{-1} -nél megjelenő Al–OH kötés sávintenzitása is lecsökkent az őrlés előrehaladtával, míg 20 perces őrlésnél már szinte eltűnt. Az ábrákon megfigyelhető 693 cm^{-1} -nél lévő, Mg/Al–OH kötésre és Al–O kötés nyújtó rezgésére utaló sáv intenzitása az őrlési idő növelésével jelentősen lecsökkent.



3. ábra „Sárga” agyagőrlemények FTIR spektrumai



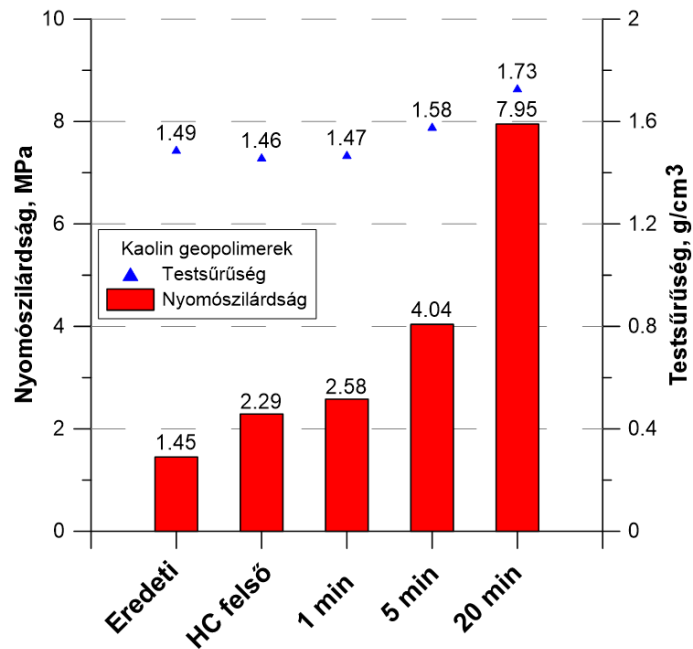
4. ábra „Kék” agyagőrlemények FTIR spektrumai

4.2 Geopolimerizációs vizsgálati eredmények

4.2.1 Kaolin

Egytengelyű nyomószilárdság

Az 5. ábra az eredeti kaolinmintából, a hidrociklon felső termékéből, valamint a kaolin őrleményekből készült geopolimerek egytengelyű nyomószilárdságát és testsűrűségét mutatja. Az ábrán jól látható, hogy a kaolin-alapú geopolimerek szilárdsága több mint 50%-kal növelhető már az alapanyag hidrociklonban történő előkezelésével. Továbbá az is látható, hogy az őrleményekből készült geopolimerek szilárdsága lényegesen jobb értéket adott, mint a kezeletlen kaolinból készült próbatesteké. Ez azzal magyarázható, hogy az alapanyag őrlése során megnövekedett fajlagos felületnek és az őrlemények amorfitás változásának következtében a Si-ban és Al-ban gazdag fázisok nagyobb mértékű oldódása következett be, ami jobb térhálósodást és ezáltal nagyobb szilárdságú geopolimert eredményezett. A legnagyobb szilárdságú geopolimer (7,95 MPa) a 20 percig őrlött kaolinból készült. A szilárdság mellett a próbatestek sűrűsége is növekedett a kaolin szemcseméretének csökkenésével. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb szemcsék jobb térkitöltést biztosítottak, ezáltal tömörebb szerkezetű geopolimert eredményezve.

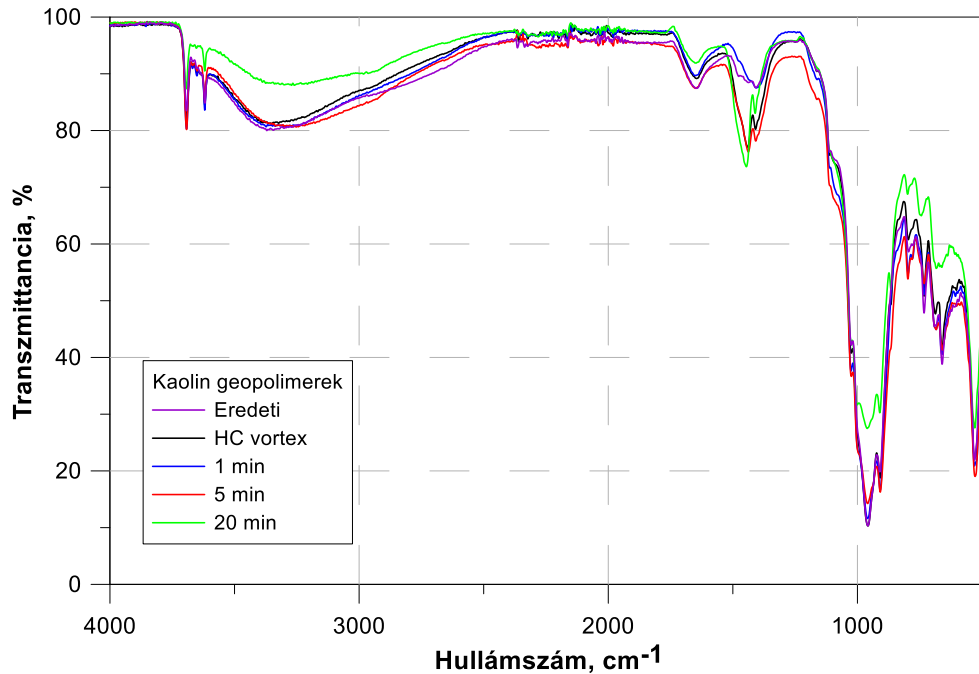


5. ábra Kaolin-alapú geopolimerek nyomószilárdságának és testsűrűségének változása az őrlési idő függvényében

FTIR

A kaolin geopolimerek FTIR spektrumain (6. ábra) mind a kaolinra, mind a geopolimerekre jellemző abszorpciós sávok megfigyelhetők. A 3350 és 1670 cm^{-1} körüli széles sáv a molekuláris víz –OH nyújtó és hajlító rezgéseit jelenti a rendszerben [22]. Az –OH csoportok intenzitása fokozatosan csökkent a kaolin őrlési idejének növekedésével. Az 1450 cm^{-1} -nél lévő O–C–O kötések rezgésében a karbonátfajtákhoz kapcsolódóan változások figyelhetők meg. A nagyobb őrlési finomságú (5 és 20 percig őrlött) kaolint tartalmazó geopolimereknél az O–C–O kötések kettős sávja figyelhető meg, ami Yankwa Djobo és mtsai szerint [23] a karbonátcsoportok torzulását

jelenti, melyet jellemzően a mechanikai aktiválás idézett elő. A T–O–Si (T= Al, Si) kötésekhez tartozó sávok kezdeti nagy intenzitása 1024, 960 és 910 cm^{-1} -nél jelentősen csökkent a hosszabb őrlési idők alkalmazása során, míg a 20 perces őrleményekből készült geopolimereknél szinte egyetlen széles sávként jelenik meg.

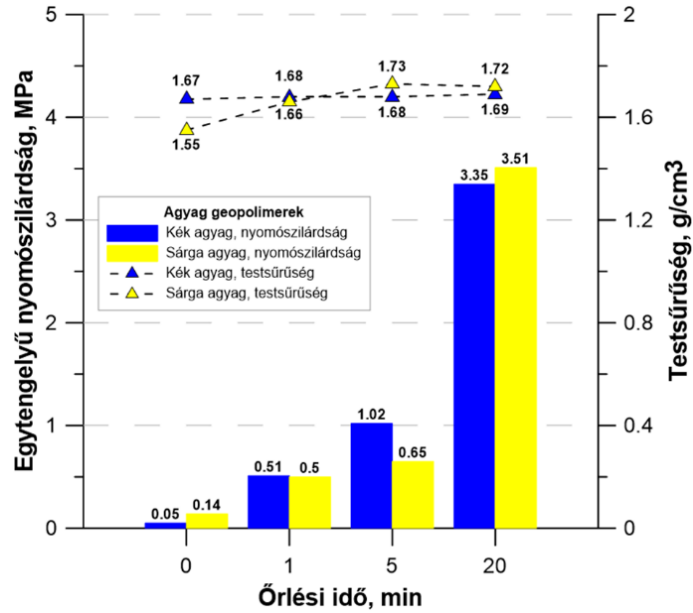


6. ábra Kaolin alapú geopolimerek FTIR spektruma

4.2.2 Agyagok

Egytengelyű nyomószilárdság

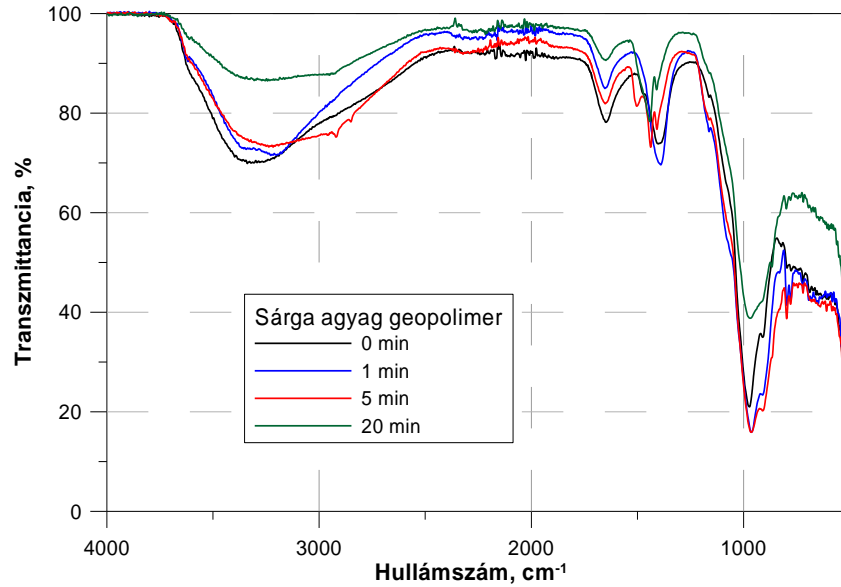
A 7. ábraán tüntettük fel az agyagőrleményekből készült geopolimerek nyomószilárdságának és testsűrűségének változását az őrlési idő függvényében mindkét agyagminta esetén. Az 7. ábra alapján egyértelműen látszik, hogy az agyagok mechanikai aktiválása jelentős szilárdságnövekedést eredményezett. Az aktiválatlan agyag-alapú geopolimerek szilárdsága 0,05 MPa („kék” agyag), illetve 0,14 MPa („sárga” agyag) értéket vett fel. Az is látszik, hogy a „sárga” és a „kék” agyag közel azonos szilárdságértékeket produkált, ami a hasonló összetételükből és szemcseméret-eloszlásukból adódhat. A legnagyobb szilárdságú geopolimer „sárga” agyag esetén 3,5 MPa, míg „kék” agyag esetén 3,4 MPa volt, ami mindkét esetben 20 perces őrlemény felhasználásával készült. A „kék” agyag geopolimerek testsűrűségében jelentős változás nem mutatkozott, 1,66-1,69 g/cm^3 között változott, míg a „sárga” agyag geopolimerek testsűrűsége az őrlési finomsággal növekedett.



7. ábra Agyagórleményekből készült geopolimerek nyomószilárdsága és testsűrűsége

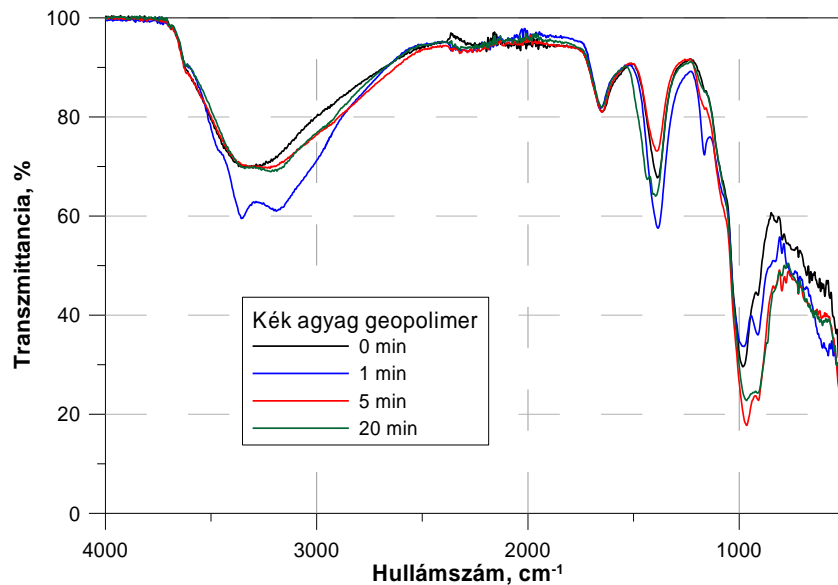
FTIR

A „sárga” agyagból készült geopolimerek FTIR spektrumát megvizsgálva (8. ábra) az látszik, hogy az órlesi idő növelésével a sávok intenzitása csökkent. Legnagyobb mértékű intenzitáscsökkenés az -OH kötésekhez tartozó sávoknál mutatkozott (3340 és 1648 cm^{-1}). Emellett jelentős intenzitás csökkenés figyelhető meg az O-C-O kötések rezgéseiben is ($1400\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ között). A kaolinhoz hasonlóan, nagyobb órlesi finomságú agyagot tartalmazó geopolimereknél az O-C-O sáv felhasadása figyelhető meg, ami a karbonátcsoportok torzulását jelenti, ami a mechanikai aktiválás hatásának tudható be. A 965 cm^{-1} -nél jelentkező, T-O-Si (T= Al, Si) kötésekhez tartozó sáv kezdeti nagy intenzitása 20 perces órleményből készült geopolimernél alacsonyabb lett, és széles sávva alakult, mely szintén a mechanikai aktiválás hatására kialakult nagyobb mértékű geopolimerizációnak köszönhető [24].



8. ábra „Sárga” agyagőrleményekből készült geopolimerek FTIR spektruma

A „kék” agyag geopolimerek FTIR spektrumainak (9. ábra) változásában egyértelmű trend nem figyelhető meg. Ugyanakkor az jól látszik, hogy a geopolimerizáció szempontjából kiemelt jelentőségű T–O–Si (T= Al, Si) kötésekhez tartozó sávok magassága és szélessége megváltozott a nagyobb őrlési finomságú agyag geopolimereknél. Nagyobb sávmagasság és sáv szélesség magasabb fokú geopolimerizációra utal [24]. Emellett az is látszik, hogy a karbonát jelenlétére utaló sáv (1395 cm⁻¹) intenzitása csökkent az őrlési finomság növekedésével, ami szintén jellemzi a geopolimerizáció fokát. Ez azzal magyarázható, hogy a rendezettebb geopolimer szerkezetben a Na⁺ kationokat negatív töltésű [AlO₄]⁵⁻ csoportok egyensúlyozzák ki [25].



9. ábra „Kék” agyagőrleményekből készült geopolimerek FTIR spektruma

5 Konklúzió

A kutatási eredmények alapján a következő következtetések vonhatók le:

- Az őrléssel megvalósított mechanikai aktiválás során mind a kaolin mind az agyagminták szemcsemérete jelentősen csökkent, aminek következtében a fajlagos felületük növekedett.
- A kaolinban lévő, kevésbé reaktív alkotók (pl. kvarc) hidrociklonnal való leválasztása 50%-kal növelte a geopolimer szilárdságát.
- Az alapanyagok nagyobb őrlési finomsága a geopolimerizációs folyamatokat pozitívan befolyásolta. Ennek következtében jobb szilárdságú geopolimereket lehetett előállítani kaolin és agyag felhasználása esetén egyaránt.

6 Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a Miskolci Egyetem „Felszín alatti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása” című projektjének részeként, az Innovációs és Technológia Minisztérium támogatásával zajló Tématerületi Kiválósági Program keretében valósult meg. (Támogatói Okirat ikt. szám: NKFIH-846-8/2019). A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Debreczeni Ákosnak a szilárdságvizsgálatokban nyújtott közreműködéséért.

7 Irodalomjegyzék

[1] Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Pachecho-Torgal, F., Labrincha, L. A. & Leonelli, C. (2015). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes, Cambridge, Woodhead publishing, 19-47. ISBN 978-1-78242-276-1.

[2] Davidovits, J., (1991). Geopolymers – Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, 37, 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/bf01912193>

[3] Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A. F., Jamshidi, M., & Ding, Y. (2012). Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? Construction and Building Materials, 30, 400–405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.017>

[4] Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M. & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete: A review of some recent developments. Construction and Building Materials, 85, 78-90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>

[5] Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., & Illi-kainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review. Cement and Concrete Research, 103, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>

- [6] Ahmed, H.U., Mahmood, L.J., Muhammad, M.A., Faraj, R.H., Qaidi, S.M.A., Sor, N.H., Mohammed, A.S., Mohammed, A.A. (2022). Geopolymer concrete as a cleaner construction material: An overview on materials and structural performances. *Cleaner Materials*, 5, 100111. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100111>
- [7] Tahmasebi Yamchelou, M., Law, D., Brkljača, R., Gunasekara, C., Li, J., & Patnaikuni, I. (2020). Geopolymer synthesis using low-grade clays. *Construction and Building Materials*, 268, 121066. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121066>
- [8] Safari, Z., Kurda, R., Al-Hadad, B., Mahmood, F., & Tapan, M. (2020). Mechanical characteristics of pumice-based geopolymer paste. *Resources, Conservation and Recycling*, 162, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105055>
- [9] Heah, C.Y., Kamarudin, H., Bakri, A.M.M.A., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M. (2011). Effect of Curing Profile on Kaolin-based Geopolymers. *Physics Procedia*, 22, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- [10] Mucsi, G., Szabó, R., Rácz, Á., Kristály, F., Kumar, S. (2019). Combined utilization of red mud and mechanically activated fly ash in geopolymers. *RUDARSKO GEOLOSKO NAFTNI ZBORNIK - MINING GEOLOGICAL PETROLEUM ENGINEERING BULLETIN*, 34 (1). 27-36. ISSN 0353-4529. <https://doi.org/10.17794/rgn.2019.1.3>
- [11] Aziz, I. H., Abdullah, M. M. A. B., Mohd Salleh, M. A. A., Azimi, E. A., Chairapra, J., & Sandu, A. V. (2020). Strength development of solely ground granulated blast furnace slag geopolymers. *Construction and Building Materials*, 250, 118720. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118720>
- [12] Balczár, I., Korim, T., Kovács, A., Makó, É. (2016). Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study. *Ceramics International*, 42, 15367–15375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.182>
- [13] Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H. (1991). Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6, 87–119. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-P](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-P)
- [14] Zhou, C. H., Zhao, L. Z., Wang, A. Q., Chen, T. H., & He, H. P. (2016). Current fundamental and applied research into clay minerals in China. *Applied Clay Science*, 119, 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.043>
- [15] MacKenzie, K. J. D., Brew, D. R. M., Fletcher, R. A., & Vagana, R. (2007). Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *Journal of Materials Science*, 42(12), 4667–4674. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0173-x>
- [16] Farghaly, M.G., 2012. Kaolin processing using fuzzy hydrocyclone control. *JES Journal of Engineering Sciences*, 40(2), 567–580. <https://doi.org/10.21608/jesaun.2012.113133>
- [17] Szabó, R., Kristály, F., Mucsi, G., 2021. Altering reactivity of kaolin by classification and mechanical activation, in: XXX International Mineral Processing Congress (IMPC 2020): Proceedings. Presented at the XXX International Mineral Processing Congress (IMPC 2020), Cape Town, South Africa, 534–543.
- [18] Tironi, A., Trezza, M. A., Irassar, E. F., Scian, A. N. (2012). Thermal treatment of kaolin: Effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science* 1, 343–350 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
- [19] Gardolinski, J.E.F.C. (2005). Interlayer grafting and delamination of Kaolinite. Doctoral Thesis, Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany.

- [20] Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K., 2015. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cement and Concrete Research* 77, 47–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>
- [21] Makó É, Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E., 2001. The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 359–364. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7953>
- [22] Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M. (2013). Studies On Mechanical Activation Of Kaolin In Synthesis Of Geopolymers. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 7(5), 34–39. ISSN 1991-8178
- [23] Yankwa Djobo, J.N., Elimbi, A., Tchakouté, H.K., Kumar, S. (2016). Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties. *RSC Adv.* 6, 39106–39117. <https://doi.org/10.1039/C6RA03667H>
- [24] Rattanasak, U. & Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 22 (12), pp. 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022>
- [25] Karaaslan, C., Yener, E. (2021). The Effect of Alkaline Activator Components on the Properties of Fly Ash Added Pumice Based Geopolymer, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(2), 1255-1269. <https://doi.org/10.21597/jist.840872>