

Geopolimerek ipari hulladékanyagból

Szakdolgozat

Anyagtudomány mesterszak

Sajti Ákos

Témavezető: Dr. Sinkó Katalin

Szervetlen Kémiai Tanszék
Szol-gél Laboratórium



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Kémiai Intézet

2021

Köszönetnyilvánítás

Először is szeretném megköszönni Dr. Sinkó Katalinnak, hogy az ő vezetésével készíthettem el a szakdolgozatomat. Szívesen látott a laboratóriumában, ahol sokat okultam és ahol a kutatási témával való foglalkozás egyértelműen a javamra vált. Az elméleti anyag világossá tételével és a kémiai vegyületek sajátos viselkedésének felfedésével könnyebbé és hatékonyabbá tette a munkát. Köszönöm továbbá a laboratóriumban dolgozó kollégáknak, Balázs Nikolettnek és Ádám Péternek. A laborrenddel való megismerkedésben és a laboratóriumi munkában is nagy segítségemre voltak. Az intelligens és felettebb kedélyes társalgásukkal a munkamorálomra is serkentőleg hatottak. Köszönettel tartozom a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. felé, ugyanis az általuk küldött ajkai vörösiszap minta és a csökkentett vastartalmú vörös iszap minta fölhasználásával készült el ezen diplomamunka.

Tartalom

1. Bevezetés

1.1. Geopolimerek

1.2. Vörös iszap

1.3. Geopolimerizáció

1.4. Kísérleti előzmények

2. Felhasznált anyagok, eszközök

3. Alkalmazott szerkezetvizsgáló módszerek

3.1. Keménység mérés

3.2. Termoanalitika

3.3. Szilárdfázisú magmágneses rezonancia spektroszkópia

3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Mintakészítés

4.2. SEM vizsgálat

4.3. Termoanalitikai vizsgálat

4.4. ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatok

4.5. Mechanikai szilárdság vizsgálatok

5. Összefoglalás

6. Summary

7. Irodalom

1. Bevezetés

1.1. Geopolimerek

Ezen szakdolgozat azt hivatott bemutatni, hogy miként lehetne vegyszereket részben vagy teljesen kiváltani ipari melléktermékekkel ahhoz, hogy geopolimereket állíthassunk elő. Az újrahasznosításra alkalmas ipari melléktermékek közül a vörösiszap felhasználására koncentrálnak jelen kutatás.

Az egyéb fémionokat (rendszerint alkáli-, alkáliföldfém-ionokat) is tartalmazó alumínium-szilikát polimerrendszerek összefoglaló neve a geopolimer. A természetes geopolimerek legelterjedtebb képviselői az agyagásványok (például a kaolin). A szilícium és alumínium alkotórészeket oxigénhidak kötik össze [1]. Ezen egységeken belül és az egységek között az egymással való összekapcsolódás során sincs jelen szén-szén kötés, mely megkülönbözteti őket a szerves polimerektől, műanyagoktól. A geopolimerek megjelenésükben és fizikai jellemzőikben nagyfokú hasonlóságot mutatnak a kőzetekkel. A geopolimereket Joseph Davidovits fedezte fel az 1970-es években, és technológiai előállításukra dolgozott ki számos módszert. A geopolimereket legtöbbször az építőiparban szándékozzák felhasználni, ugyanis az alapanyagok helyes megválasztásával nagy keménységű és vegyszereknek ellenálló építőanyagot lehet belőlük kialakítani [2]. Évszázadok, sőt évezredek óta használ az emberiség mésztartalmú keveréket, hogy betonszerű, erős építőelemekhez jusson. A Római Birodalom idején elterjedten használtak mészkövet és vulkáni hamut, hogy nagy szilárdságú anyagokra tegyenek szert. Későbbi évszázadokban a cement alapanyaga a mészkő, ehhez agyagásványt (alumínium-szilikátokat) adagolnak, majd kemencében 1450 °C-on kalcinálják. A kalcinált terméket klinkernek nevezzük, gipsz adagolása és őrlés után jutunk a közönséges portlandcementhez. A manapság mindenhol használt beton alapanyagai a cement mellett a kavics, homok és a víz.

Geopolimerek építőanyagként való felhasználása csökkentheti az építkezéshez szükséges anyagok előállításának a költségeit. Egyrészt az alapanyagok megválasztása során olyan természetben előforduló ásványok lehetségesek, mint a kaolin [3], augit, perlit, és felhasználható még olyan ipari hulladék vagy feldolgozatlan másodlagos ipari termék, mint pl. a kohósalak, pernye és vörös iszap.

A kísérleteinkben olyan módszert választottunk, amellyel a geopolimer mintákat kevés eszközzel és alacsony energiafelhasználással állíthatjuk elő. A szol-gél módszer alkalmazásával egy oldószerben feloldott kiindulási anyaghoz adagolunk reaktánst, és az oldatban lejátszódó hidrolízis és kondenzáció határozza meg a létrejövő gélben a prekursorok kapcsolódását, azaz az oldószer eltávolítása után magának a terméknek a szerkezetét. A szol-gél technika használhatósága többkomponensű anyagok előállításakor szembeötlő igazán. Egyrészt azért, mert ezen technika során oldatban jön létre a terméket felépítő elemek egymáshoz kapcsolódása, így az oldószer eltávolítása után homogén termékhez juthatunk. Másrészt adott prekursorokat tekintve olyan összetételű végtermék előállítására is lehetőség nyílik, amelyet például olvasztásos technológiával nem lehet előállítani. A szol-gél technika másik praktikus jellemzője az alacsony energiafelhasználás. Az oldószer eltávolításhoz alkalmazott hőmérséklet jellemzően 80-100 °C. A végső szerkezet eléréséhez is rendszerint elég 600-1000 °C. Az oldószer eltávolítása sok esetben különös figyelmet igényel, ugyanis pórusos szerkezetű termék szárításakor az elpárolgó oldószer nyomán nem elhanyagolható nagyságú kapilláris erők hatnak a pórusok falára. Az oldószer nem kontrollált módon történő gyors eltávolítása során könnyen összetöredezik, szétesik a pórusos szerkezet. Emiatt szol-gél módszerrel pórusos monolit terméket létrehozni egy kihívást jelent.

A prekursorok reakciókészsége, illetve adott oldószerben való oldhatósága fontos szempont volt kiválasztásuknál. Az egyik legmeghatározóbb reakcióparaméter az oldat kémhatása, mely alapvetően befolyásolja mind a prekursorok hidrolízisét, mind pedig a hidrolizált egységek kondenzációval történő összekapcsolódását. Egyéb adalék anyagok is fontos szerepet játszhatnak a végtermék szerkezetét illetően. Kísérleteinkben a prekursorok egymáshoz viszonyított aránya állt a vizsgálat középpontjában. Túl kicsi víz/prekursor arány használata során a kiindulási anyagok hidrolízise nem fog jó hatékonysággal végbe menni, a hidrolizálatlan egységek nem tudnak kondenzációval összekapcsolódni. A termék töredezett lesz. Túlságosan nagy víz/prekursor arány használatával a kiindulási anyagok hidrolízise maradéktalanul végbemegy, ám a termék szerkezetét kiépítő kondenzációs reakció teljesen visszaszorul. Ennek eredményeként nem fog kialakulni térhálós szerkezet, tulajdonképpen főleg oligomereket tartalmazó rendszert kapunk. A termék apró, puha darabokból áll.

Többféle szárítási technikát lehet alkalmazni a szol-gél módszerben, ezek az atmoszférikus, a szuperkritikus és a fagyasztva szárítási eljárások. Az atmoszférikus szárítással, kisebb porozitású ún. xerogélek állíthatók elő. A kis fokú porozitás oka, hogy atmoszférikus szárítás során a távozó oldószer és a fellépő kapilláris erők miatt széttöredezik a szerkezet. A

szuperkritikus szárítás során szuperkritikus állapotú szén-dioxid alkalmazásával szárítják ki a mintát. Ekkor nem töredeznek össze a pórusok, így nagyobb méretű porózus monolit terméket is elő lehet állítani, melyeket aerogéleknek nevezünk. A fagyasztva szárítás esetében az oldószert tartalmazó gélt megfagyasztják, majd vákuum alatt elszublimáltatják az oldószert. Ezen technika során nem lépnek fel kapilláris erők, ám gyakran a fagyasztás az a lépés, amikor az oldószerkristályok szétverik a pórusokat, ilyenformán szétesik a gél szerkezet.

A geopolimerek gyártásánál lehet szintetikus alapanyagokat használni, szilikát termékek szintézisekor gyakran alkalmaznak tetrametoxi-szilikátot (TMOS) vagy tetraetoxi-szilikátot (TEOS) kiindulási anyagként, melyek hidrolízise és kondenzációja jól szabályozható, viszont drága alapanyagok. Ezért a kisebb költségek szem előtt tartásához nátrium-metaszilikát oldatot (vízüveget) lehet felhasználni. A vízüveg hidrolízise és kondenzációja jóval kevésbé szabályozható, de könnyen képez 3D-os térszerkezeteket. A vízüveggel nátrium-ionokat is beviszünk a rendszerbe, ezek egy oldatban kialakult térháló olyan szegmenseihez kapcsolódhatnak, melyek negatív töltéssel bírnak, így biztosítva az elektroneutralitás elvét. Ez különösen alumínium-szilikát rendszereknél bír nagy jelentőséggel, ahol sok AlO_4^- tetraéder fordul elő. Alumínium tartalmú rendszerek esetében az alumíniumot gyakran annak klorid, nitrát vagy szulfát formájában használják, de alkalmaztak alumínium-acetátot és alumínium-izopropoxidot is. Az előállított gélek hőkezelésekor mérgező gázok szabadulhatnak fel az alumínium szervetlen sói használatakor, ám szerves ligandumot használva annak hőbomlása során víz és szén-dioxid keletkezik, ezeknek jóval enyhébb hatása van a környezetre.

1.2. Vörösiszap

A vörösiszap az alumínium gyártás során képződő melléktermék. Az alumíniumtermelés legfontosabb érce a bauxit. Ez a kőzet nagy arányban tartalmaz vastartalmú ásványokat, ezért vöröses a színe. A bauxitból először timföldet készítenek, mely tulajdonképpen tiszta alumínium-oxid. Ezt követően elektrolitikus kohósítással alumíniumot állítanak elő. A vörös iszap a Bayer-eljárás alapuló timföld gyártás során eltávolításra kerülő melléktermék. A bauxitot előbb felőrlik maximum 1 mm átmérőjű szemcsékké, majd autokláv soron bocsátják át. Először nátronlúg hozzáadás mellett 250 °C-ig melegítik a zagyot, ekkor az

alumíniumtartalom elkezd feloldódni, az alumínium-oxidból az alumínium hidroxokomplexét szabadítják fel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formában. Majd hígítják és lehűtik a zagyot, a fel nem oldódott maradékot ülepitéssel vagy szűréssel távolítják el, ezt nevezzük vörösiszapnak. A szűrletet lehűtve hígítják, kémhatását csökkentik, a kiváló alumínium-hidroxidot pedig kalcinálják. Majd a szűrletet bepárolják és újrahasznosítják a bauxitból való alumíniumtartalom kioldására. A kalcinálás hosszú forgó csökemencében való izzítás $850-1150\text{ }^\circ\text{C}$ -on, így távolítják el a kötött víztartalmat a timföld-hidrátból.

A világ alumínium termelése több mint 58 millió tonna volt 2016-ban, egy tonna alumínium kitermeléséhez pedig 0,5-2 tonna vörös iszap termelődik általában [4]. Erősen lúgos sajátsága miatt nagy károkat okoz a természetben. A talajon keresztül való diffúziója során hatékonyan pusztítja ki az élővilágot, a talajvíz szennyezésével pedig meggyorsulva terjedhet mérgező és korrozív hatása. Ennek a mellékterméknek a tárolására mindig törekednek újabb, a természetet kímélő és persze a ráköltendő erőforrást csökkentő metódusok kidolgozására. Magyarországon 2010 október 4.-én kapott nagy figyelmet a vörösiszap, ugyanis a kolontári vörösiszap tároló fala átszakadt a nagy mennyiségben tárolt lúg miatt, így az elöntötte Kolontárt és Devecsert, nagy pusztítást végezve a természetben és az ember által épített környezetben [5]. A katasztrófa tíz ember életét is kioltotta.

A vörös iszap magas vastartalma miatt nagy igénye van ennek a mellékterméknek a gazdaságos feldolgozására, a zagy Fe_2O_3 tartalma jócskán meghaladhatja a 30 tömegszázalékot. Ám egyéb, főként átmenetifémek feldúsulása miatt se lenne érdemes továbbra is tározókba temetni a zagyot. Vörösiszap felhasználására tettek javaslatokat, úgymint nukleáris fűtőelem tározóként, szennyvíztisztítóként [6], veszélyes vegyületek abszorbeálására alkalmas anyagként [7]. Legelterjedtebben pedig az építőiparban szándékozzák alkalmazni a cement egy adalékanyagaként [8], ugyanis kiugróan magas az Al_2O_3 , valamint a SiO_2 tartalma.

1.3. Geopolimerizáció

Az alumíniumban és szilíciumban bővelkedő ipari hulladékok alkalmasak lehetnek geopolimerek előállítására, ám a hulladék összetétele és a szilárd tartalom méretei is nagyban befolyásolják a termék tulajdonságait. Az aprított, őrölt alumínium-, szilícium-oxid tartalmú

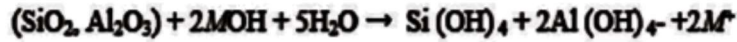
anyagokhoz erős lúg-oldatot adnak, a lúgos közeget többnyire valamilyen alkálifém-hidroxiddal biztosítják. A lúgos közegben a szilícium és az alumínium különböző hidroxidjai formájában van jelen. Az alumínium és a szilícium monomerek vízkilépéssel egymáshoz kapcsolódva kezdenek el térszerkezetet, aggregátumot vagy polimer térhálót alkotni.

A geopolimerek alapanyagára tehát viszonylag széles paletta áll rendelkezésre, ami az alumínium-szilikát tartalmú ásványokat, illetve a koncentrált alumínium- és szilíciumtartalmú ipari melléktermékeket illeti.

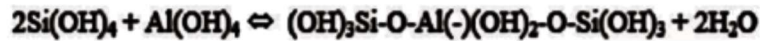
Először erős lúg-oldatot adnak a kiindulási anyagokhoz annak érdekében, hogy feloldódjanak [9]. Ilyenkor előfordulhat, hogy maradnak feloldatlan darabok és szemcsék is, ezek esetében a magas hidroxidion koncentráció aktívvá teszi a felületi szilícium- és alumíniumtartalmat. A hidroxidionok és a víz molekulák koordinálódnak a Si-O és Al-O kötésekhez, ezeket megbontva a szilícium és alumínium különböző hidroxokomplexein átrendeződve oldódnak fel [10]. A kiindulási oldat bővelkedik az alkálifémionokban (vagy alkáliföldfém-ionokban), így az oldat immár alkáli-szilikátokat és alkáli-aluminátokat tartalmaz. Ezek a monomerek víz kilépésével képesek összekapcsolódni, így dimereket és oligomereket, majd polimereket képeznek. Geopolimerek szol-gél szintézisének egy sémáját mutatja be az 1. ábra.



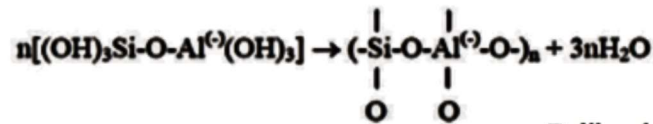
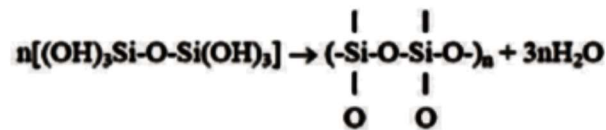
1. ábra
Geopolimerizáció általános sémája [11]



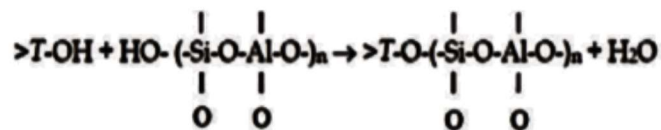
Al és Si tartalom oldódása



Oligomerek képződése



Polikondenzáció



Láncvégek lezáródása, gélesedés

2. ábra

Aluminoszilikát anyag lúgban való oldása és a geopolimerizáció főbb lépései

A polikondenzáció úgy megy végbe, hogy minden szilíciumhoz és minden alumíniumhoz négy oxigén-híd kapcsolódik. A központi fémion körül tetraédesen helyezkednek el az oxigénhidak, az AlO_4^- egységekhez azonban az elektromos töltés kiegyenlítés miatt Na^+ -ok (vagy egyéb a kiindulási lúg-oldatban lévő alkálifém- vagy alkáliföldfém-ion) csatlakoznak. Ezekhez az ionokhoz több vízmolekula is koordinálódik. A polimerizáció a $(\text{SiO}_2\text{-O-AlO}_2^-\text{-O})_n$ képződésének irányában, illetve a szilíciumhoz és az alumíniumhoz kapcsolódó többi oxigénhíd irányában is lezajlik, így az oldatban létrejön a geopolimer gél. Az alapanyagok feloldódását és a geopolimer gél képződését a 2. ábra egyenletei szemléltetik.

A rendszeresen alkalmazott vizes közegből rendszerint valamivel 100 °C alatt távolítják el a vizet, ekkor a gél által képviselt kötésrendszer már megszilárdult formájában van jelen, a terméknek az edény, mintatartó által meghatározott formája, mérete van. A szilícium és alumínium tetraéderekhez és főleg az alkálifémionokhoz koordinálódott víz molekulák miatt azonban a geopolimernek magas a kristályvíz tartalma. Szilárd anyagokból a kristályvíz tartalom atmoszférikus nyomáson a hőmérséklet emelésével jellemzően 130 °C-tól 200 °C-ig több lépésben távozik el. A gázfázisba lépő, ekkor a terméknek több tömegszázalékát kitevő víztartalom a pórusokon nagy sebességgel kiáramolva tönkre teheti a termék szerkezetét, így programozott felfűtéssel, lassan kell eltávolítani a víztartalmat.

1.4. Kísérleti előzmények

Az ELTE Szol-gél Laboratóriumában kifejlesztettek egy extrém szilárdságú geopolimert szintetikus alapanyagokból. A kísérletek célja olyan szol-gél módszer kidolgozása volt, amellyel tömb anyagokat lehet nyitott rendszerű, gyors szárítással előállítani. A szol-gél módszer nagy hátránya általában, hogy gyors szárításnál az anyagok széttöredeznek [12]. A kiindulási anyagok kis költségű vízűveg és környezetbarát CO₂-ra és vízre bomló alumínium-acetát voltak. A Na₂SiO₃ és Al(OH)(OOCCH₃)₂ prekursorokból szol-gél módszerrel készített minták szerkezetét és mechanikai tulajdonságait nagyban befolyásolja az Al/Si molarány. Az Al/Si = 1 molaránynál amorf csapadék keletkezik, melyből nem lehet tömbszerű szilárd anyagot kialakítani. Az Al/Si > 4 molarányú hidrogélt 80 – 100 °C-on szárítva – az Al/Si = 1 arányú mintához hasonlóan – porrá esik szét. Ezekben a mintákban a nagy mennyiségű Al-tartalmú kristályos fázis szétrombolja a 3D-os térszerkezetet. Az Al/Si = 2 – 4 molarány nagy szilárdságú mintát eredményez, sokszorosan keményebbet, mint más prekursorból szintetizált alumínium-szilikát tömb géleké [13]. Ráadásul gyorsan, nyitott edényben is lehet szárítani a geopolimer mintákat, anélkül, hogy összetöredeznének. Az extra mechanikai szilárdság egy nanokompozit szerkezethez köthető, egy Al-tartalmú, nanokristályos szekunder erősítő fázis jelenlétének.

A szakdolgozat elkészítése során olyan környezetbarát, költséghatékony technikát szándékoztunk kidolgozni, mely során az ipari mellékterméket, a vörösiszapot könnyű, erős szerkezeti anyagként, adszorbensként alkalmazható alumínium-szilikát termék előállítására használjuk fel. Az előállítás alapját a szol-gél kémia szolgáltatva kiindulva az ELTE-n szintetikus anyagokra már kifejlesztett technikából. Az alumíniumot és szilíciumot tartalmazó térháló előállítására az elterjedten alkalmazott drága TEOS helyett vízüveget és a mérgező gázokat eredményező szervesetlen alumíniumsók helyett alumínium-acetátot (AlAc) alkalmaztunk. Ezekhez az anyagokhoz adagoltuk a vörösiszap különböző mennyiségeit és próbáltunk következtetéseket levonni annak a térhálóban való részvételéről.

2. Felhasznált anyagok és eszközök

Alumínium-diacetát-hidroxid $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$ (at., Alfa Aesar):

Nátrium-hidroxid (VWR): $6 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -es molaritású oldat

Nátrium-metaszilikát (VWR): $36,7 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ %-os oldat

Vörös iszap: ajkai vörös iszap, összetételét a 1. táblázat részletezi

Al_2O_3	$14,62 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
SiO_2	$11,5 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
Fe_2O_3	$36,88 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
TiO_2	$3,5 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
V_2O_5	$0,18 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
CaO	$8,22 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
MgO	$0,87 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
ZnO	$0,022 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
MnO_2	$0,37 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$
Sc	73 ppm
Nedvesség	$23,8 \frac{\text{m}}{\text{m}} \%$

1. táblázat

Az ajkai vörös iszap tömegszázalékos összetétele

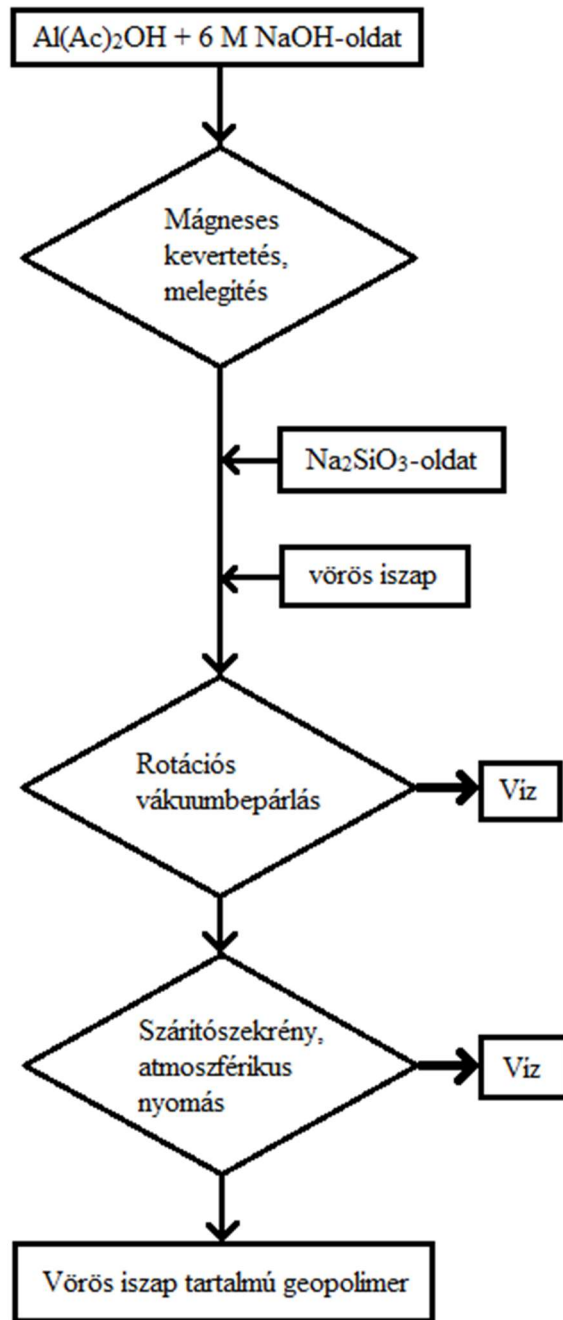
Általános eszközök: kristályosító csésze, spatula, üvegtölcsér, gömblombik, teflon mintatartó

Fűthető mágneses keverő (IKA)

Rotációs vákuumbepárló (IKA)

Szárítószekrény (Faithful)

A minták elkészítését bemutató folyamatábrát a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra
Vörös iszap tartalmú geopolimer előállításának
folyamatábrája

3. Alkalmazott szerkezetvizsgáló módszerek

3.1. Keménység mérés

Anyagok keménységének kvantitatív meghatározását sokáig úgy végezték, hogy egy mérőfejet egy anyagba nyomtak meghatározott erővel, így a mérőfej által a mintán hagyott nyom és az alkalmazott erő adott alapot a keménység meghatározására (pl. Vickers keménység). A vizsgálandó mintán kellett lennie egy vízszintes felületnek, amibe a mérőfej merőlegesen bele tudjon nyomódni. A mérőfej geometriájának pontosan ismertnek kellett lennie, hiszen ez szolgáltatja az erő kifejtés során a maradandó nyomot. Ez leggyakrabban egy négyszög alapú gyémántpiramis szokott lenni, ezzel vizsgálva a mintát a keménység így adható meg: $HV = \frac{F}{A} = 2 \cdot F \cdot \frac{\sin\frac{\varphi}{2}}{l^2}$, ahol HV a Vickers keménység, F a mérőfej által a mintára kifejtett erő, φ a gyémántpiramis csúcsába futó szemközti lapok által bezárt szög és l a mintán hagyott nyom átlója. A mérőfej benyomódási mélységét is lehet követni. A terhelési és a tehermentesítési görbéket összevetve az anyag rugalmas állandóját és Young-modulusát lehet meghatározni. A terheléskor alkalmazott maximum erő szerint megkülönböztetünk mikro- és makrokeménység mérést. Az 1 kN alatt alkalmazott erő esetében mikrokeménységről, míg az e fölött alkalmazott erő esetében makrokeménységről van szó. Kemény, porózus anyagok vizsgálata esetében inkább a makrokeménység mérést használják, amit pl. Brinell-keménységgel szoktak megadni. A Brinell-keménységet egy adott átmérőjű gyémántgömb mérőfejjel elvégzett mélységérzékeny indentáció során adják meg. A porózus anyagok esetében például egy Vickers-fejjel kimért mikrokeménység alacsony értéket mutathat ugyanis a Vickers-fej hegye könnyen behatolhat a pórusokba már viszonylag alacsony terhelő erők esetében is. Ha a porózus minta egy kiterjedtebb felületű mérőfejjel találkozik, a minta kontaktusba került felületén jobban eloszlik a terhelő erő, valamint az alacsonyabb erők esetén a felülethez közelebb levő pórusok összetöredezése után a makrokeménység mérés sajátossága miatt a nagyobb benyomó erők már ténylegesen a minta anyagából és szerkezetéből adódó keménység származtatható.

3.2. Termoanalitika

A termogravimetria egy olyan termoanalitikai módszer, amellyel néhány milligrammos minta tömegváltozását lehet figyelemmel kísérni a hőmérséklet függvényében. Egy termogravimetriás készülék két karja közül az egyikre a vizsgálandó mintát kell helyezni, míg a másik egy helyzetérzékelő detektor közelében van. A mintát tartó kar egy programozható felfűtési sebességgel üzemelő kemencébe nyúlik. Termogravimetriás mérést meg lehet valósítani úgy, hogy állandó hőmérsékleten tartják a kemencét és a mintában bekövetkező tömegváltozást az idő elteltével mérik. A legelterjedtebben azonban azt a módszert alkalmazzák, mely előre beállított felfűtési sebességgel fűti a kemencét, a megfigyelhető tömegváltozást pedig a hőmérséklet függvényében rögzítik, így juthatunk hozzá a termogravimetriás görbéhez. Ez utóbbi módszert dinamikus termogravimetriának, az állandó hőmérsékletet használót pedig sztatikus termogravimetriának nevezik. A kvázisztatikus termogravimetria szintén használ lineáris felfűtést, azonban tömegváltozással járó reakciók lezajlásakor állandó hőmérsékletet alkalmaz. A kutatás során a geopolimerek termoanalitikai méréséhez a Derivatograph-C System készülékét használtunk, statikus levegő atmoszférát és 5°C/perc fűtési sebességet alkalmazva. A mintatartó és a referencia anyag alumínium-oxid volt.

3.3. Szilárdfázisú magmágneses rezonancia spektroszkópia

Az NMR egy roncsolás nélküli szerkezetvizsgáló módszer, amelynek spektrumából következtetni lehet a mintákban lévő kötések viszonyára. Mintáink ^{27}Al magic angle spinning magrezonancia spektroszkópiás (MAS NMR) spektrumainak felvételei az ELTE NMR-laborjában, egy BRUKER DRX-500 NMR SPEKTROMÉTER-en (mágneses tér 11,744 T) készültek; szobahőmérsékleten, 4 mm-es rotorokban, 99,36 MHz Larmor frekvenciát alkalmazva. A szilárd fázisú NMR-ben alkalmazott MAS technikával végrehajtott mérésekben a mintát nagy sebességgel forgatjuk, a mágneses tér irányához képest 54,74 °-os szögben. Ezáltal az anizotróp kölcsönhatások jelentős mértékben kiátlagolódnak. A jelek a statikus

spektrumban láthatónál lényegesen élesebbek és keskenyebbek lesznek. Referencia oldatként 1 mol/dm³ koncentrációjú alumínium-nitrát oldat szolgált.

3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópia egy olyan mikroszkópai módszer, mely során elektronnyalábot irányítanak a mintára és az abból kiváló fotonokat és részecskéket analizálják. Szükség van egy elektronforrásra, mely gyakran volfrámhegyű téremissziós forrás. Az elektronokat tekercsek segítségével gyorsítják 20-30 keV-ra, ezeket fókuszálják a minta egy néhány nanométeres pontjára egy elektromágneses lencsével. A lencse és a minta között elhelyezkedik még egy pásztázó tekercs, ezzel lehet sorról-sorra vizsgálni a minta felületét. A pásztázó elektron mikroszkópiában vizsgált minták mérete olyan nagy, hogy rajtuk a felgyorsított elektronok nem jutnak át, hanem az elektronok által a minta felületéből kiváltott szekunder elektronokat, röntgen fotonokat, illetve a visszaszórt elektronokat analizálják. Leggyakrabban a szekunder elektronok szolgáltatotta képet használják fel a minta jellemzésére, ugyanis a szekunder elektronok alkalmazásával érhető el a legnagyobb felbontóképesség. A szekunder elektronok az elektronnyaláb által bombázott atomok külső elektronhéjáról származnak. Ezen elektronok kis energiája miatt legfeljebb 10 nm az a mélység a mintában, ahonnan még a felszínre tudnak jönni és néhány nm az a terület a mintán, ahonnan az összegyűjtött elektronok szolgáltatotta jelet a kép egy pixele mutat. Ezért leginkább a minta felületi rétege analizálható ezzel a módszerrel. Az általunk előállított geopolimer minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokor LVSED detektort használtunk. Az LVSEM technikát olyan biológiai vagy kőzetminták vizsgálatára fejlesztették ki, amikor egy önmagában nem vezetőképes mintát kell feltérképezni, ily módon nincs szükség vezetőréteggel történő bevonásra. Ezen technika olyan mintateret alkalmaz, melyre külön nyomásvezérlés van csatlakoztatva, a minta körül alacsonyabb vákuum [14, 15], nagyjából néhány száz Pa van. Ez esetben a beérkező elektronnyaláb képes ionizálni a mintát körülvevő gázt, így az képes semlegesíteni a minta felületére jutó töltést. Így még hozzá is járul a szekunder elektronok szolgáltatotta jelhez is.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Mintakészítés

A rendszerbe a kívánt alumínium tartalmat egyrészt a bázikus alumínium-hidroxid-diacetát, másrészt a vörösiszapos mintákban maga a vörösiszap szolgáltatta ($14,62 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -ban). A minták összeállításakor figyelemmel voltunk az Al/Si=3-4 arányra. A minta szilícium tartalmát egyrészt nátrium-metaszilikát (vízüveg) hozzáadása biztosította, másrészt a vörösiszap szilíciumtartalma ($11,5 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -ban). A mintakészítés során ügyelni kellett egyrészt, hogy az alumínium-hidroxid-diacetátot nem szabad túl gyorsan adagolni a lúghoz, mivel könnyen csapadék válhat ki. Másrészt a lúggal nagy mennyiségű nátriumion és hidroxidion kerül a rendszerbe. Ha a sóhoz mérten túl sok a lúg, akkor a bepárlás után következő szárítás során nagyon nehezen szárad a termék és törékennyé válik. Amennyiben $3,22 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ arányban adagoljuk a lúgot, könnyebben szárítható terméket kapunk, amit jól lehet tömöríteni egy nyitott mintatartóban is. A lúgos közegben a vízüveg hozzáadásával elkezdődik a szilíciumtetraédres térháló kialakulása, mely az Al-ionok térhálóba való építését is erősen segítette. Hevítés után az ajkai vörösiszap-tartalmú minták kemények voltak. A maradék lúgtartalom hevítéssel átalakul oxiddá, ill. elreagál a többi komponenssel, Na-aluminát, ill. Na-alumínium-szilikát keletkezik.



4. ábra. Geopolimer minták.

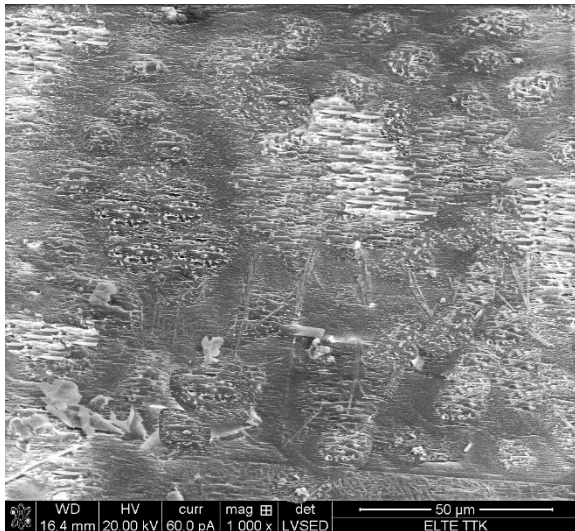
1: csak szintetikus anyagból készült, 2: 25 m/m%-os, 3: 50 m/m % vörösiszapot tartalmaz

4.2. SEM vizsgálat

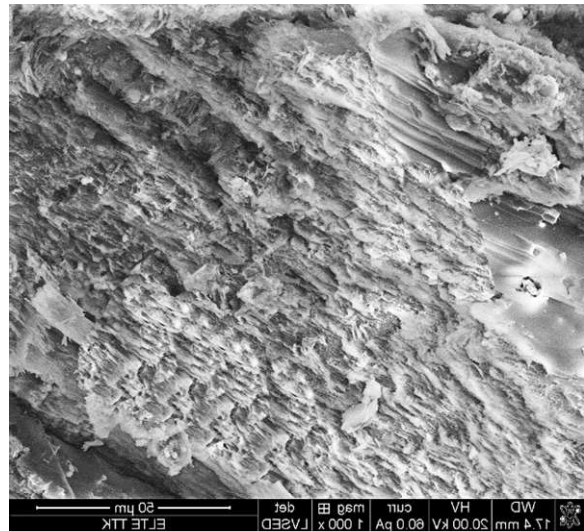
A pásztázó elektronmikroszkópiával 0, 25, 33 és 50 $\frac{m}{m}$ %-os vörösiszap-tartalmú mintákat vizsgáltuk és ezeket tiszta szintetikus anyagból készült (alumínium-diacetát-hidroxidból és vízüvegből, 0 $\frac{m}{m}$ % vörösiszap) mintával hasonlítottuk össze. Az elektronmikroszkópos felvételeket a 5-10. ábrák mutatják be. A felvételek alapján elmondható, hogy a minták homogének, jellemző továbbá rájuk a lemezes szerkezet. A lemezes, réteges szerkezet igen jellemző az alumínium-szilikátokra (lásd agyagásványok).

A vörösiszap adagolásának növelésével a lemezes szerkezet jelenléte enyhén csökken, de mindvégig jelen van. Ez a lemezes szerkezet a vörösiszap jelenlétének köszönhetően kiegészül aggregátumokkal. A részecskeméret átlagértéke a minták alapján 0,5 μm -tól 1,2 μm -ig terjed.

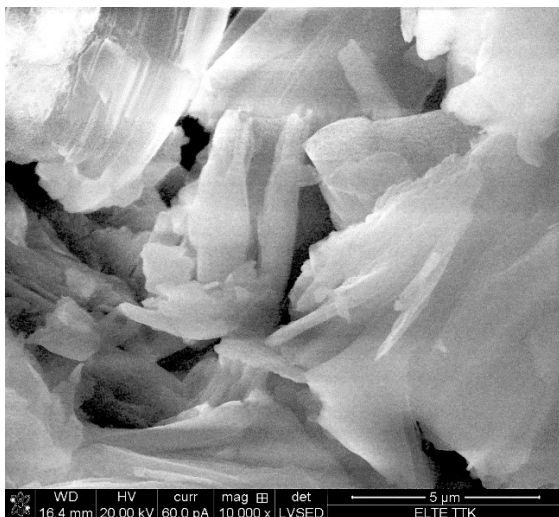
A kisebb nagyítású felvételeket az 5. és 6. ábra mutatja be. Segítségükkel megállapítható, hogy a vörös iszap tartalmú mintában és a szintetikus mintában is a lemezes szerkezet a domináló struktúra. A vörösiszapos minták felvételein látható aggregátumok vas-oxidból is származhatnak, ez ugyanis jelentős részét teszi ki az ajkai vörösiszapnak. A felvételek alapján minél jobban növekszik a minta vörösiszap-tartalma, annál jobban csökken a részecske átmérő. Az alumínium-szilikát térhálóba a vastartalom nehezen tud beépülni, inkább ionosan kapcsolódik a szilícium tetraéderekhez. Így, ha vörösiszap felhasználásával kemény térhálót szeretnénk kapni, akkor egyik megoldás a vas-oxid tartalom csökkentése, kivonása.



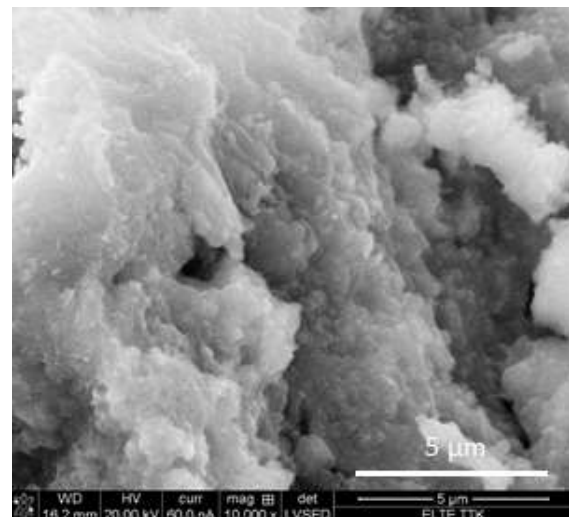
5. ábra
0 m/m % vörösiszap-tartalmú minta
(1000x)



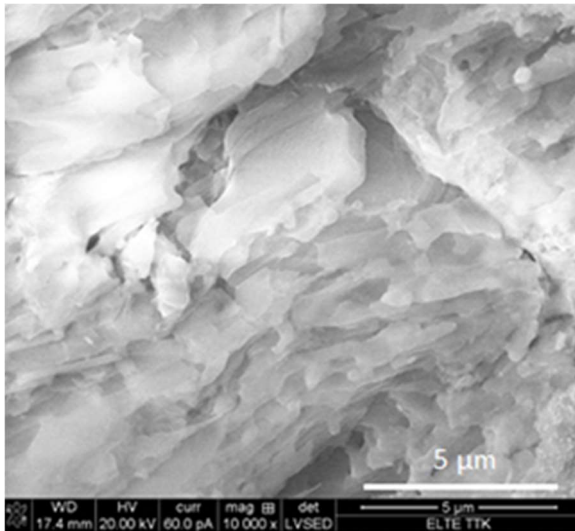
6. ábra
33 m/m% vörösiszap-tartalmú minta
(1000x)



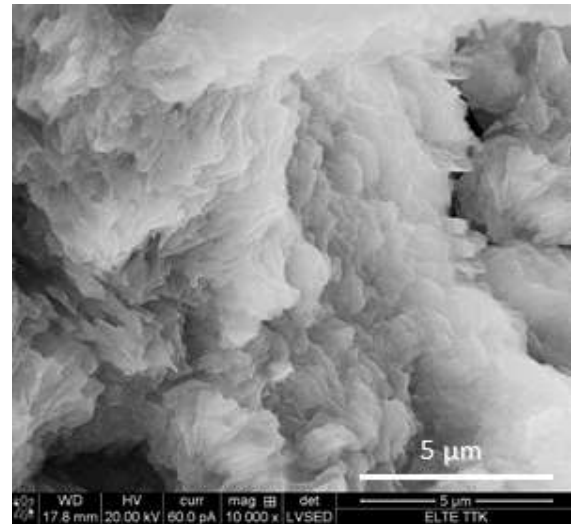
7. ábra. 0 $\frac{m}{m}$ % vörösiszap-tartalmú geopolimer (10 000x)



8. ábra. 25 $\frac{m}{m}$ % vörösiszap-tartalmú geopolimer (10 000x)



9. ábra
33 $\frac{m}{m}$ % vörös iszap tartalmú geopolimer
(10 000x)

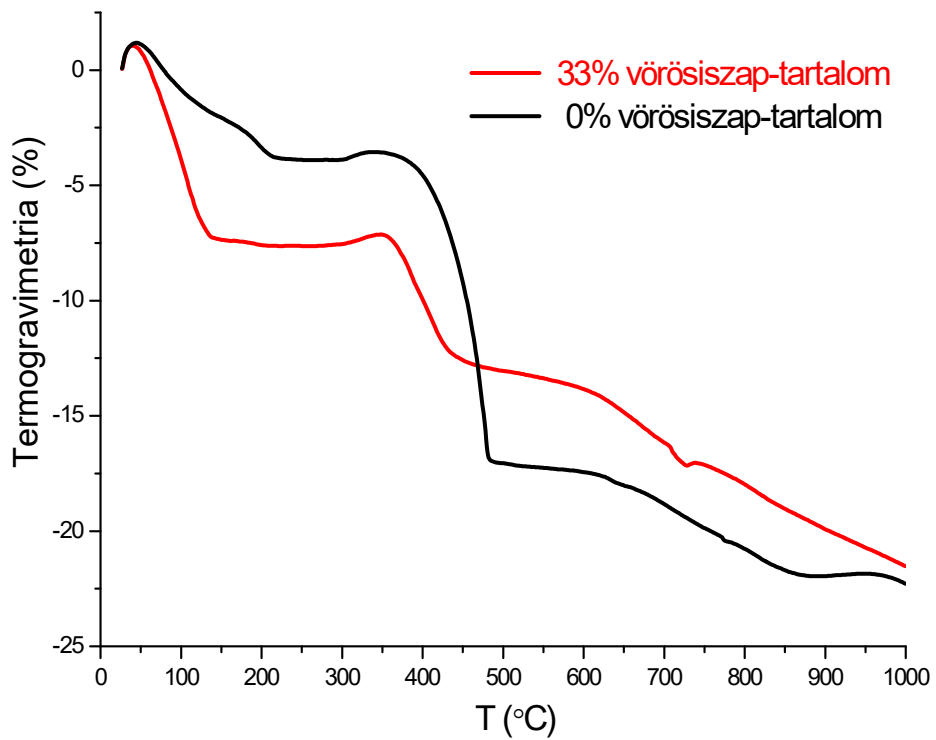


10. ábra
50 $\frac{m}{m}$ % vörös iszap tartalmú geopolimer
(10 000x)

A szintetikus minta szerkezete miatt érdemes lenne agyagásványok felhasználhatóságát is tesztelni, hiszen jellemzőjük a lemezes struktúra, valamint további lehetséges szilícium és alumínium forrásként lehetne ezen ásványokat hasznosítani, mint például: illit, kaolinit, montmorillonit. Számbavételezhető lenne az augit és perlit, továbbá a 3 dimenziós szerkezetű szodalit. Ezek mellett szintén bázikus alumínium-acetátot lehetne alkalmazni a kívánt Al/Si arány eléréséhez.

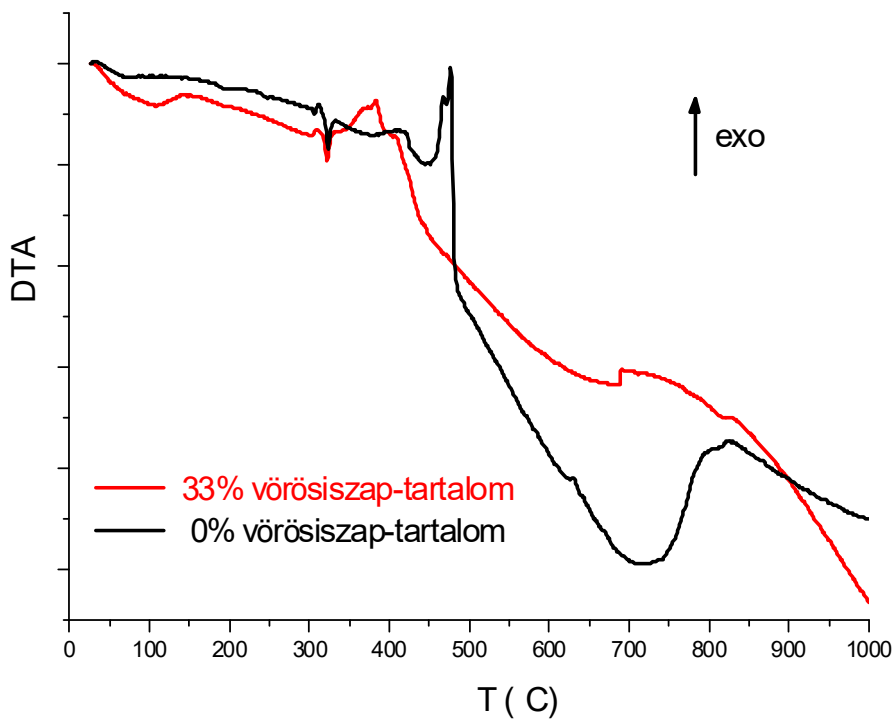
4.3. Termoanalitikai vizsgálat

Termoanalitikai mérést végeztünk csak szintetikus alapanyagokból készült ($0 \frac{m}{m}$ %) és egy $33 \frac{m}{m}$ % vörösiszap-tartalmú geopolimer mintán. A felfűtés szobahőmérsékletről indult egészen $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ -ig, a felfűtési sebesség $6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{perc}^{-1}$ volt. A mérést a 11. ábra mutatja be. A felfűtés során bekövetkező tömegvesztéseget a termogravimetriai (TG) görbéből számíthatjuk. A differenciál termoanalízis a mintában lejátszódó reakciók termodinamikai jellegéről ad tájékoztatást, ezáltal azonosítani tudjuk, hogy milyen hőmérséklet-tartományokban folynak le exoterm, vagy endoterm folyamatok.



11. ábra

33 és $0 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ % vörösiszap-tartalmú geopolimer termoanalitikai vizsgálata (TG)



12. ábra

33 és $0 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ % vörösiszap-tartalmú geopolimer termoanalitikai vizsgálata (DTA)

A két minta tömegvesztesége nagyon hasonló volt 1000 °C-ig, 22 % körüli. Jelentős különbség abban mutatkozik meg, hogy a szintetikus anyagokból készült minta esetében a tömegveszteség befejeződik 885 °C-ig, a vörösiszap-tartalmú mintáé még 1000 °C-ig sem (11. ábra). A minták szárítása mindkét esetben 100 °C-on, 24 h-ig tartott. Az első tömegveszteségi lépcső 140 °C-ig tart a vörösiszapos mintánál 7,3% értékkel. A szintetikus mintánál tovább tart az első lépcső (200 °C-ig) és kisebb veszteséggel, 3,9 %-kal. Tehát a vörösiszapos mintában jóval több kötött víztartalom marad a lúgtartalom miatt, mint a szintetikus mintában.

A következő endoterm átalakulás 320 °C környékén következik be tömegváltozás nélkül mindkét mintában. Ez némi szerkezeti módosulást jelent, mely nem köthető a vörösiszaphoz. Jelentősebb exoterm folyamat 380-470 °C között játszódik le. Az exoterm karakter kristályos szerkezeti átalakulást jelez. A szintetikus minta korábbi XRD, SAXS vizsgálatai szintén kristályos átrendeződést valószínűsítenek, egy hidratált alumínium-oxid fázis alakul át zeolit típusú Na-alumínium-szilikáttá ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [12]. A vörösiszapos mintában 478 °C helyett 383 °C az exoterm DTA csúcs maximuma. Ez jelenthet más zeolit kristályos módosulást változást, de jelenthet csak egy hőmérséklettartomány változást is. A legnagyobb tömegveszteség mindkét mintában 350 °C-tól kezdődik, melyet egyértelműen az acetáttartalom bomlása idéz elő. A szintetikus mintában 13,4 % a veszteség 480 °C-ig, a vörösiszap-tartalmú mintában csak 5,9 %, köszönhetően a kisebb acetát bevitelnek. (A szintetikus minta kiindulási keverékében 20,8 % az Al-acetát, a vörösiszaposban 14 %.)

Magasabb hőmérsékleten a szintetikus alapanyagokból készült mintában már csak kevés tömegveszteség jelentkezik, 5 % 604 °C és 884 °C között. A vörösiszap-tartalmú minta egy hosszan elhúzódó tömegveszteséget okoz 550 °C felett, mely 1000 °C-ig sem fejeződik be, 1000 °C-ig 8,2 % a további veszteség. Tehát a termoanalitikai vizsgálatok a vörösiszap-tartalmú anyagok magasabb hőmérsékletű hőkezelésének szükségességét igazolják. De a hőmérséklet kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy magasabb hőmérsékleten, 800 °C felett az alumínium-szilikát térháló bontásával még további kristályos fázis, az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is kialakulhat. A magasabb hőmérsékleten kialakuló $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázis széttördelheti az alumino-szilikát térhálót, így egy minél keményebb termék reményében meg kell találni azt a hőmérsékletet ameddig a fejlődésben lévő nanoméretű $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázis keményíti az alumino-szilikát térhálót, de még nem töri azt meg.

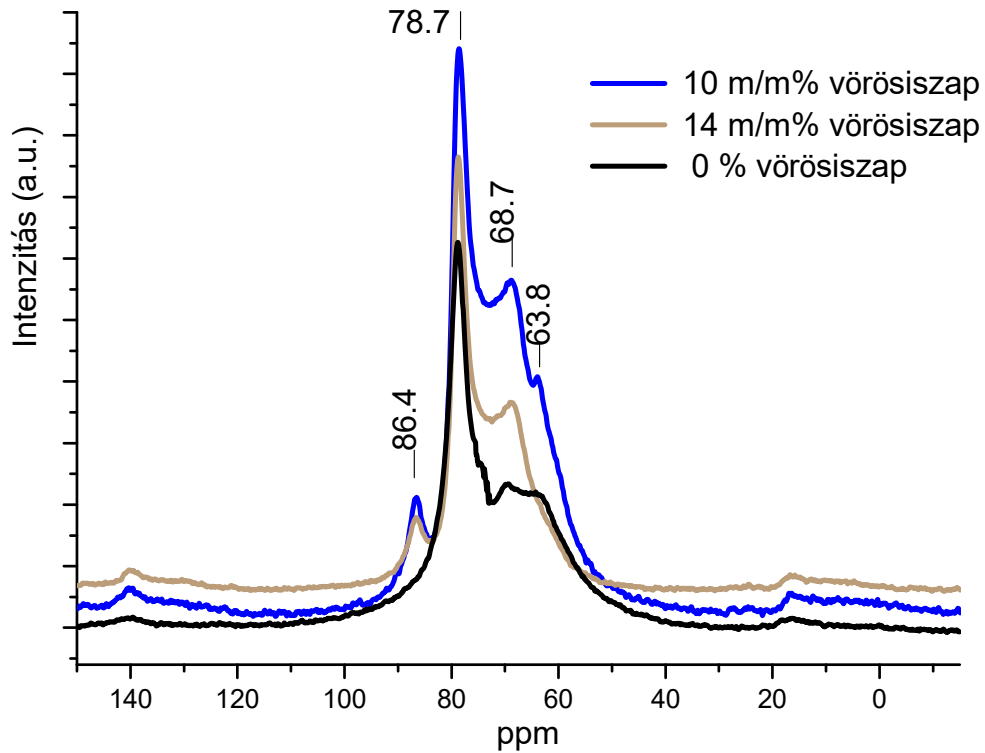
4.4. ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatok

A vízüveg és alumínium-acetát géles mintájában kétféle koordinációjú, kétféle kémiai környezetű alumíniumtartalom található (13. ábra). Az 64-69 ppm-es széles jel az amorf szilikáttérhálóban a szilika tetraédereket helyettesítő tetraédes AlO_4 -egységek jelenlétéhez rendelhető az $\text{Al}(\text{OSi})_{2-4}$ egységekben. A 78-79 ppm körüli éles csúcs kristályos részecskék alumínium-tartalmából származik, szintén tetraédes koordinációban. Minél nagyobb az Al-tartalom, annál intenzívebb ez a csúcs. Mindezek és a korábbi SAXS vizsgálatok egy nanokompozit szerkezetet bizonyítanak a szintetikus mintában [12].

A vörösiszap-tartalmú mintákat nem lehetett MAS NMR spektroszkópiával megmérni, erős mágnesezhetőségük miatt. Ennek kiküszöbölésére a vas-oxid tartalmat erősen le kellett redukálni. A vas-oxid-tartalom 40-45 m/m%-ról 10-15 m/m-ra való csökkentése által a minták megmérhetővé váltak. Ezeket a méréseket a 12. ábra mutatja be, ahol a szintetikus minta mellett a csökkentett vas tartalmú vörösiszap van jelen 10 és 14 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ %-ban a bázikus alumínium-acetát és a vízüveg mellett. A csökkentett vastartalmú vörösiszappal dolgozva a recept íráskor azzal szembesültünk, hogy az Al/Si=3-4 arányt szem előtt tartva jóval kisebb az az összetétel tartomány, amit ki lehet alakítani. Ez a csökkentett vastartalmú vörös iszap összetételének köszönhető, hiszen a redukált vastartalom mellett kiugróan magas lett a szilíciumtartalom az alumíniumtartalomhoz képest. Így a csökkentett vastartalmú vörösiszapra nézve a legtöményebb minta 14 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ -os összetételű lehetett.

Ezekben a mintákban szintén fellelhető 78,7 ppm-nél egy éles szignál, mely az eddigi vizsgálatok eredményei alapján arra enged következtetni, hogy ezeknél a mintáknál is fellelhető a nanokompozit szerkezet. Lásd a 64-69 ppm-es és 78-79 ppm-es csúcsokat a 12. ábrán!

Új csúcs jelentkezik mindkét vörösiszap-tartalmú mintában 86,4 ppm-nél. A Na-Al-szilikát rendszerek ^{27}Al MAS NMR csúcsa rendszerint 60-70 ppm között jelentkezik; pl. nátrólit 65-68 ppm- nál [17]. A Na-aluminát (Na AlO_2) Al NMR csúcsa 76 ppm-nél található [18]. Mindezek a csúcsok átfednek a szintetikus mintában már meglévő NMR csúcsokkal. Ezen fázisok jelenlétét későbbiekben XRD vizsgálatokkal kell kideríteni. Az irodalmi adatok alapján a Ca-szilikátokba beépülő Al-ion eredményez 80-86 ppm környékén NMR szignált, illetve a



13. ábra

^{27}Al MAS NMR különböző vörösiszap-tartalmú rendszerekben.
(A vörösiszap redukált vas-oxid tartalmú.)

kalcium-aluminát 6-os gyűrűje az AlO_4 -nek 80 ppm-nél [19]. (Al-beépülés trikalcium-szilikátba 81 ppm; alitbe, belitbe 86 ppm [20, 21]). Tehát az irodalmi adatok alapján kalcium-szilikátok Al-tartalmához köthető a csak vörösiszap-tartalmú minták 86,4 ppm-es NMR szignálja. A redukált vas-oxid tartalmú vörösiszap kalciumtartalma 4,1% CaO-ként. Ez lehetővé teszi a fenti következtetésünket.

4.5. Mechanikai szilárdság vizsgálatok

A mechanikai szilárdság vizsgálatok Brinell-keménység (HB) méréssel és Vickers-technika felhasználásával zajlottak (2. táblázat). Az alumínium-acetát és vízüveg gélesítéséből származó minták keménysége sokkal nagyobb, mint az egyéb prekursorokból előállított alumínium-szilikát szárított gél mintáké (2. táblázat). Már a 80 °C-on gélesített és utókezelt (80 °C-os zárt hőkezelés) gél minta szilárdsága is jóval meghaladja a többiét, a szárítás pedig tovább növelte a különbséget. (A szárított minták porozitása hátrányos a Vickers-technikánál, igazán jó eredményeket olvasztott vagy nyomás alatt szinterelt tömör rendszereknél lehet elérni!)

A vörösiszap-tartalmú geopolimer mintáinkkal nem tudunk megfelelően kiértékelhető keménységmérést végezni, porózus karakterüknek köszönhetően kivitelezhetetlen volt a mérés. Ezen minták esetében is alkalmas eszköznek tűnik a szinterelés, és a magasabb hőmérsékletű hőkezelés (> 600 °C).

Minta	HV értékek	HB értékek
Alumínium-izopropoxid + TEOS xerogélje ¹	0	20 ±10
Alumínium-nitrát + TEOS xerogélje ¹	0	25 ±15
Alumínium-acetát + TEOS xerogélje ¹	0	15 ±10
Alumínium-acetát + vízüveg hidrogélje	10 – 40	∞ ³
Alumínium-acetát + vízüveg xerogélje ²	100 – 120	∞
Epoxygyanta	15 ±10	90 ±20
Cement	45 ±40	∞
Üveg	500 ±50	∞
Porcelán	1200 ±100	∞

¹80 °C-on szárított minták. ²100 °C-on szárított minták. ³Túl nagy szilárdságú minták a Brinell-keménység méréshez.

2. táblázat
Vickers (HV) és Brinell (HB) keménységi adatok

Összefoglalás

A laboratóriumi munka során ajkai vörösiszap felhasználásával szol-gél szintézissel állítottunk elő ún. geopolimerek mintákat. A geopolimer mintáink alumínium-szilikát alapúak, különböző fémion, főleg Na- és Fe-ion tartalommal. A kiindulási anyagok a vörösiszapon kívül alumínium-diacetát-hidroxid és nátrium-metaszilikát-oldat (vízüveg) voltak. Az alumíniumsó és a metaszilikát mennyiség szabályozásával tartottuk a minták Al/Si=3-4 moláris arányát a különböző összetételű vörösiszap minták szintézise során. A kiindulási anyagokat lúgban oldottuk, a gélesedési pont elérése után vákuum bepárlással és 100 °C-on történő 24 órás, nyitott edényű szárítással távolítottuk el az oldószert, így kemény monolit geopolimerekhez jutottunk. Ez nagy újdonság a szol-gél technikában, hiszen az egyik legnehezebb feladat repedezések nélküli monolitot előállítani szol-gél kémiával.

Egy vörösiszapot nem tartalmazó szintetikus mintához hasonlítottunk 3 különböző összetételű vörösiszap mintát. A SEM felvételek alapján mind a szintetikus minta, mind a vörösiszap-tartalmú lemezes szerkezetű. A vörösiszap-tartalom aggregátumok jelenlétét okozzák. Az átlag szemcseméret 0,5 µm-től 1,2 µm-ig terjed, a mintákban a növekvő vörösiszap összetétel szerint csökken a szemcseméret.

A geopolimer minták termoanalitikai vizsgálata szerint a szintetikus és vörösiszap-tartalmú minták tömegvesztesége nagyon hasonló volt 1000 °C-ig, 22 % körüli. Jelentős különbség abban mutatkozik meg, hogy a szintetikus anyagokból készült minta esetében a tömegveszteség befejeződik 885 °C-ig, a vörösiszap-tartalmú mintáé még 1000 °C-ig sem. Ez az adat a vörösiszap-tartalmú anyagok magasabb hőmérsékletű hőkezelésének szükségességét indokolja. De a hőmérséklet kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy 800 °C felett az alumínium-szilikát térháló bontása következhet be, és még további kristályos fázis, az α -Al₂O₃ is kialakulhat.

A minták ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatához csökkentett vas-oxid tartalmú mintákat kellett készítenünk a mágnesezhetőség elkerüléséért. Az NMR adatok nanokompozit szerkezet kialakulását igazolják mindkét típusú minta esetében, mely egy amorf alumínium-szilikát térhálóból és kristályos nanorészecskékből áll. A szintetikus mintában a kristályos fázis Na-aluminát/szilikát hőmérséklettől függően. A vörösiszapos mintában többféle kristályos fázis jelenléte is igazolható NMR spektroszkópiával, újdonság a Ca-szilikátba beépülő Al-tartalom.

A szintetikus minta kiemelkedő Vickers-keménységet mutatott, míg a vörösiszap tartalmú mintákat nem lehetett érdemlegesen mérni porózus karakterük miatt.

6. Summary

The laboratory experiments were processed using red mud from Ajka in order to synthesize geopolymers. These geopolymers are aluminium-silicate based materials, containing different kind of metal ions, mainly Na and Fe ions. Our starting materials apart from the red mud were aluminium diacetate and sodium metasilicate. With the control of their quantity we produced samples with different red mud concentration, while Al/Si=3,5 was maintained during their synthesis. The starting materials were dissolved in a basic solution and after the gelation point we reduced the solvent by vacuum evaporation and drying in an open sample holder for 24 h at 100 °C. As a result we were able to get hard monolith geopolymer materials. It is a new thing, because it is hard to get monolith material without any cracks in sol-gel chemistry.

There was a synthetic sample without red mud content and we compared the red mud containing types to this one. In the SEM images we could be sure that the structure of the synthetic and the red mud-containing samples were lamellated. The red mud content caused the presence of aggregates. The average particle size was identified to be 0,5 µm to 1,2 µm in range and it can be said, that the bigger red mud presence gives lower particle sizes

During the thermal analysis up to 1000 °C the synthetic and the red mud-containing samples showed similar weight loss around 22 %. The synthetic sample's weight loss ended at 885 °C, however the red mud-containing one's did not end even at 1000 °C, it gives account for higher temperature analysis. The appropriate temperature should be choosed carefully because above 800 °C additional α -Al₂O₃ crystalline phase can be formed, which tears up the 3 dimensional aluminium-silicate net.

The ²⁷Al MAS NMR spectroscopy investigation made us to create new samples with reduced iron oxide content, to avoid the big tendency of magnetism. The NMR data indicate a nanocomposite structure which build up from an amorphous 3 dimensional aluminium silicate net and from crystalline nano particles. The synthetic sample's crystalline phase is Na-aluminate/silicate, which depends on the temperature. In the red mud-containing sample different kinds of crystalline phases were identified with NMR spectroscopy, the aluminium content's incorporation into the Ca-silicate seemed to be new.

Mechanical toughness tests were carried out to investigate our samples. On one hand, the synthetic sample showed outstanding Vickers-toughness. On the other hand, it turned out that the red mud containing ones can not be measured due to their porous structure.

7. Irodalom

- [1] Joseph Davidovits, Geopolymer chemistry and applications, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, Vol. 5, 23-37 (2008)
- [2] E. Arioz, O. Arioz, O. Mete Kockar, An experimental study on the mechanical and microstructural properties of geopolymers, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic (2012)
- [3] Wilson I. R., Jiranek J., Kaolin deposits of the Czech Republic and some comparisons with south-east England, Proceedings in the Ussher Society, 8, 357-362 (1995)
- [4] Chava Venkatesh, Nevella Ruben, Madduru Sri Rama Chend, Red mud as an additive in concrete: comprehensive characterization, Journal of Korean Ceramic Society, 57, 3, 281-289 (2020)
- [5] Szépvölgyi János, Kótai László, A vörös iszap képződése, tulajdonságai és tárolása, Magyar Kémikusok Lapja, 66, 1, 2-8 (2011)
- [6] Li Wang, Guangyan Hu, Fei Lyu, Tong Yue, Honghu Tang, Haisheng Han, Yue Yang, Runqing Liu, Wei Sun, Application of red mud in wastewater treatment, Minerals, 9, 281 (2019)
- [7] Harjeet Nath, Abanti Sahoo, Red mud and its applicability in fluoride abatement, Materials today: proceedings, 5, 1, 2207-2215 (2018)
- [8] Achal Garg, Harinder Yadav, Study of red mud as an alternative building material for interlocking block manufacturing in construction industry, International Journal of Materials Science and Engineering, 3, 4, 295-300 (2015)
- [9] H. A. Abdel-Gawwad, S. A. Abo-El-Enein, A novel method to produce dry geopolymer cement powder, HBRC Journal, 12, 1, 13-24 (2016)
- [10] P Duxson, A. Fernandes-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, 42, 2917-2933 (2007)
- [11] Sudhir Sitaram Amritphale, Pooja Bhardwaj and Rainy Gupta, Advanced Geopolymerization Technology, DOI: 10.5772/intechopen.87250 (2019)

- [12] K. Sinkó, Synthesis of aluminosilicate monolithic system by a novel fast ambient drying process, *Ceramics International* 42, 5100-5106 (2016)
- [13] K. Sinkó, Oxidalapú rendszerek szol-gél szintézise, MTA doktori értekezés (2017)
- [14] N. Garti, N. R. Widlak, *Cocoa Butter and Related Compounds*, Academic Press and AOCS Press (2012)
- [15] Hiroki Miyazaki, Hiroshi Uozaki, Akihiro Tojo, Sayuri Hirashima, Sumire Inaga, Kei Sakuma, Yasuyuki Morishita, Masashi Fukayama, Application of low-vacuum scanning electron microscopy for renal biopsy specimens. *Pathology, research and practice*, 208, 9, 503-509 (2012)
- [16] Balzer R, Behrens H, Waurischk T, Reinsch S, Müller R, Kiefer P, Deubener J, Fechtelkord M., Water in Alkali Aluminosilicate Glasses. *Frontiers in Materials*, 7:85. doi: 10.3389/fmats.2020.00085 (2020)
- [17] M. Park, A. Vicente, C. Fernandez, S. B. Hong, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 7604-7612 (2013)
- [18] P. S. Singh, M. Trigg, I. Burger, T. Bastow, *Mat. Sci. Eng. A*. 396, 392-402 (2005)
- [19] B. Walkley, J. Provis, Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements, *Materials Today Advances*, 1, 100007 (2019)
- [20] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Cement and Concrete Res.*, 36, 3-17 (2006)
- [21] Z. Dai, T. T. Tran, J. Skibsted, Aluminium incorporation in the C-S-H Phase of white Portland cement-metakaolin blends studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 2662-2671 (2014)

NYILATKOZAT

Név: Sajti Ákos
ELTE Természettudományi Kar, szak: Anyagtudomány MSc
Neptun azonosító: SQCC1S
Szakedolgozat címe:
Geopolimerek ipari hulladékanyagból

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló szellemi alkotásom, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 20

hallgató aláírása