

KÖRNYEZETVÉDELEM

Hulladék üveg kölcsönhatásai cementkő pórusfolyadékában

Apagyi Zsolt* – Csetényi László**

* Veszprémi Egyetem, Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék

** University of Dundee, Concrete Technology Unit, Division of Civil Engineering

I. Bevezetés

Jelen munka a skóciai Dundee Egyetemen készült, az Egyesült Királyságban összegyűjtött fölös öblösüveg-törmelék újrahasonosítását célzó kutatás keretein belül. Nyugat-Európában az üvegviszaváltás rendszerét gyakorlatilag felváltotta a konténeres begyűjtés és újraolvasztás, részint egyszerűsége, részint az üvegmosással járó nagyobb környezeti terhelés miatt. Fontos szempont, hogy a lakosság együttműködési készsége is megfelelő. A fogyasztási szokások kiegyenlítetttsége, valamint az eltérő éghajlati adottságok miatt az északi országokban jelentős mennyiségű – elsősorban zöld színű – boros- és söröspalack gyűlik fel, melyek visszaszállítása nem kifizetődő, továbbá az ottani élelmiszeripar inkább fehér öblösüveget igényel. A színesüveg-felesleget tehát egyéb területeken kell újrahasonosítani, aminek viszont sokszor műszaki akadályai vannak. Ezt tükrözik a számok is: míg az Európai Unióban az újrahasonosítás meghaladja az 50%-ot (ezen belül Németországban és Hollandiában a 80%-ot), az Egyesült Királyságban ez csak 26%-ot tesz ki. Magyarország jelenleg 14,2%-ot hasznosít, pedig több terület is ígéretes: hőszigetelés, útépités és egyes betonokban való alkalmazás, pl. habüveggént könnyűbetonban [2, 3].

A hulladék üveget – szemcseméretét tekintve – cementkomponensként, töltőanyagként és homokként alkalmazhatjuk betonban. Jellemzően 15% körüli alkáliatartalma miatt bizonyos szemcseméret (300 µm) felett számolni kell az alkáli-szilika reakcióval (ASR), melynek során kovasavgél keletkezik opálos kvarcot tartalmazó adalékanyag jelenlétében. Ez a gél víz hatására megduzzad, és komoly károkat okozhat a betonban. Finomra őrölt üveg hozzáadása viszont javítja a beton tulajdonságait friss és megszilárdult állapotban egyaránt. Kovasavgél ekkor is keletkezik, de a finom eloszlás miatt a helyi feszültségek sokkal kisebbek, a cementkő szilárdsági határán belüli, illetve portlandittal részben C-S-H géllé alakulhat, mely már nem okoz duzzadást vízfelvétel esetén.

Kutatásunk során a kötőanyagrendszer ASR-hajlamát vizsgáltuk az üvegnek a pórusfolyadékkal való reakció-

ján keresztül. A pórusfolyadék pH-jától és kezdeti alkáliatartalmától függően az üveg komponensei különböző mértékben oldódnak be [4]. A beoldódott ionok koncentrációértékeit felhasználva, a PHREEQC termodinamikai modellező program segítségével jó valószínűséggel jelezhetjük előre az üveg viselkedését és a kialakuló fázisokat a hidratált cementben.

II. Mintakészítés

A munkához szükséges hulladék üveget a T. Berry and Sons, West Yorkshire (Anglia) cég szállította. A kísérleteket fehér, barna és zöld üveg esetén is elvégeztük. A kapott üvegcserepet forró vízzel átmostuk, 105 °C-on 24 órán át szárítottuk, majd 20 percen keresztül golyómalomban őröltük, és 300 µm-es szitán átszittaltuk. Ezt az üvegport 10:1 oldat/szilárd anyag arányban kevertük a szimulált pórusfolyadékkal, melynek összetételét a PHREEQC termodinamikai modellező program segítségével számoltunk ki. Ehhez a betonban legnagyobb mennyiségben kialakuló hidratált fázisok (C-S-H gél, portlandit, ettringit, hidrogránát) egyensúlyát tételeztük fel. A kapott pórusfolyadék összetétele a következő: Ca: $2,20 \cdot 10^{-2}$ mol/kg; Si: $2,26 \cdot 10^{-5}$ mol/kg; Al: $9,50 \cdot 10^{-6}$ mol/kg; S: $7,90 \cdot 10^{-6}$ mol/kg. A szimulált pórusfolyadék készítéséhez analitikai tisztaságú Ca(OH)₂-ot, Al(OH)₃-ot, SiO₂-ot (szilikafüstöt), Na₂SO₃-ot, valamint kétszer desztillált ioncserélt vizet használtunk. Az így kapott oldat koncentrációja közel azonos volt a számított értékekhez.

Három különböző kísérletet végeztünk el aszerint, hogy az előkészített üvegeket milyen kalciumtartalmú szimulált pórusfolyadékban reagáltattuk:

1. korlátozott kalciumforrás,
2. kalciummal telített pórusfolyadék,
3. kalciummal túltelített pórusfolyadék.

A második, illetve harmadik esetben a kalciumionok telített, illetve túltelített értéken tartása érdekében az 1. ábrán látható módon végeztük a kísérletet. A főzőpoharakba szűrőpapír tölcserét helyeztünk úgy, hogy a közepe a pórusfolyadékba érjen. Ide szilárd Ca(OH)₂-ot halmoztunk, hogy az oldat folyamatosan telítődhessen kalciummal.

Ionkoncentrációk korlátozott kalciumforrás esetén

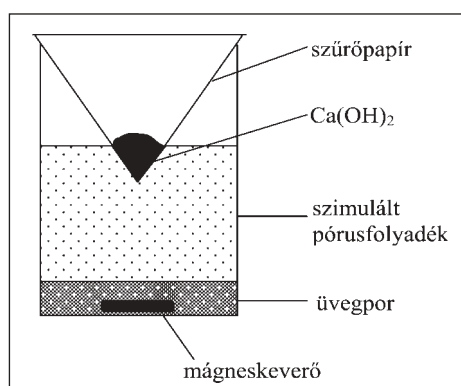
Idő [nap]	Üvegfajta	Si [ppm]	Ca [ppm]	Al [ppm]	Na [ppm]	pH
0	fehér	0,14	795,95	0,27	21,78	12,50
	zöld	0,14	795,95	0,27	21,78	12,50
	barna	0,14	795,95	0,27	21,78	12,50
1	fehér	0,17	408,45	0,14	69,02	12,03
	zöld	0,15	502,65	0,22	82,52	12,03
	barna	0,12	487,01	0,03	82,91	11,92
3	fehér	0,33	126,51	0,11	124,43	11,95
	zöld	0,11	383,57	0,09	85,25	12,05
	barna	0,29	35,15	0,08	128,29	11,72
7	fehér	0,22	309,77	-	89,03	12,01
	zöld	0,88	1,28	0,21	157,37	11,34
	barna	0,20	80,35	0,01	158,32	11,82
28	fehér	13,85	3,11	0,22	225,70	11,57
	zöld	12,52	2,55	0,12	235,57	11,51
	barna	11,59	2,05	0,24	216,65	11,58

A kalciummal túltelített oldatot 10% cukor hozzáadásával érték el, melynek hatására közel tízszeresére (~ 0,19 M) nőtt a koncentráció a vízben telített értékhez (0,023 M) képest.

Mindhárom esetben a különböző ideig (1, 3, 7 és 28 nap) reagáltatott üvegek mindegyikéből külön mintát készítettünk, melyeket műanyag edényekben szobahőmérsékleten tároltunk. A reagáltatott mintákat a megfelelő idő elteltével 0,45 µm-es szűrőpapíron leszűrtük. A szilárd anyagokat szobahőmérsékleten vákuumban szárítottuk.

III. Elvégzett vizsgálatok

A szilárd anyagok szemcseméret-eloszlását Malvern MASTERSIZER E típusú laser-granulométerrel, míg a kialakult kristályos fázisokat Hiltonbrooks D62 típusú röntgen-diffraktométerrel határoztuk meg. A szilárd anyagok könnyebb azonosítása érdekében PL-STA differenciál-termograviméterrel DTA és TG görbéket vettünk fel 20–500 °C között 20 °C/perc fűtési sebesség mellett. Az üvegminták felületét Jeol JSM-50A típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk, és több helyen felületi összetételt is mértünk EDAX segítségével.



1. ábra. A kísérletekhez használt elrendezés

A szűrletben lévő Ca, Si és Al koncentrációját Philips gyártmányú PW 1410-es röntgenfluoreszcens spektrométerrel, míg a Na koncentrációját Unicam Solaar 989-es típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel mértük. Meghatároztuk a szűrletek pH-értékét is. Az így kapott értékeket használtuk a termodinamikai modellező program számításai során.

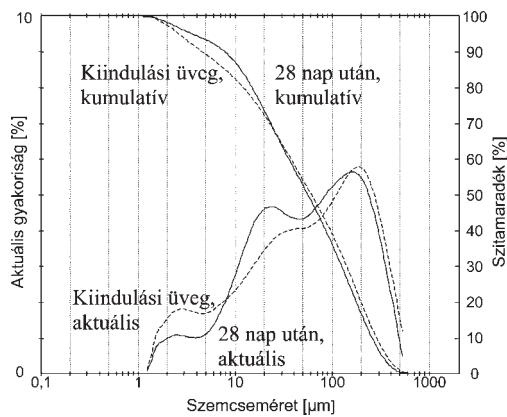
1. Korlátozott kalciumforrás

Az üvegpor reakciója hasonlóan játszódott le, mint azt szilikagél esetén mások megfigyelték [5], csak sokkal lassabban, mivel a szilícium nehezebben mobilizálható formában van jelen az üvegben. A szilikagél 1 napos reagáltsági hányadával összemérhető szint eléréséhez az üvegnek mintegy 28 napra volt szüksége. Szilíciumban gazdag erómiú pernyék is ehhez hasonlóan viselkednek hidratált cementben [6].

A pórusfolyadékban található ionok koncentrációjának változása az 1. táblázatban látható.

Tapasztalatok:

- A szilíciumion koncentrációja az első hét napban nem változott, majd ezt követően erőteljesen emelkedett. A 28. napon már két nagyságrenddel nagyobb volt, mint a kezdeti érték.
- A kalcium koncentrációja az első három napban jelentősen lecsökkent, ezután újra emelkedett, de már nem érte el a kiindulási értéket, majd végül szinte teljesen elfogyott.
- Az alumínium koncentrációja az első naptól eltekintve ellentétesen változott mint a kalciumé, de mértéke sokkal kisebb volt.
- A nátrium koncentrációja kezdetben gyorsan, majd az idő előre haladtával egyre kevésbé emelkedett. A görbe tendenciáját alapul véve a 28. nap után már jelentősen nem változik, és feltételezhetjük, hogy maximálisan a 10 mM értéket éri el, mely határt szab az alkáli-szilika reakciónak is.



2. ábra. A fehér üveg szemcseméret-eloszlásának változása korlátozott kalciumforrás esetén

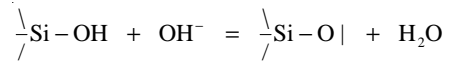
- A minták pH-értéke folyamatosan csökkent 12-től 11,5-ig, az OH⁻ koncentráció változási iránya így megegyezett a kalciumionéval.
- Zöld üveg esetén a koncentrációváltozások lassabban játszódnak le, mint fehér vagy barna üveg esetén.

A kiindulási üveg szemcséi három fő mérettartományt mutatnak: 3, 30 és 200 μm. A 2. ábrán megfigyelhető, hogy a 10 μm alatti szemcsék mennyisége körülbelül a felére csökkent, míg a 10-30 μm közötti üvegszemcsék mennyisége jelentősen megemelkedett a kísérlet során. Ennek oka, hogy az üveg folyamatosan oldódik a porusfolyadékban; míg a kisebb (10 μm alatti) szemcsék teljesen feloldódnak, addig a legnagyobb szemcsék a méretcsökkenés révén a 10–30 μm tartományhoz közelítenek.

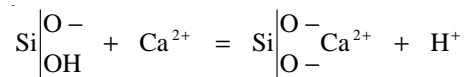
A reagáltatott üvegminták röntgendiffraktogramján csak kalcit jelenik meg mint kristályos fázis, ami az üveg felületére tapadt kalcium vagy a reakciók során keletkező C-S-H gél karbonátosodásából származhat. Ennek eldöntésére termogravimetriás méréseket végeztünk. A három jelentősebb tömegváltozás az üveg felületére tapadt

víz távozásával (20-100 °C), a C-S-H gél bomlásával (180-220 °C) és a minta-előkészítésénél keletkező karbonát bomlásával (360 °C körül) magyarázható.

A lejátszódó reakciók legvalószínűbb lépései a következők. A kioldás első napján mintegy egy nagyságrenddel több Na jut oldatba, mint Si, miközben a felületen a Si-OH csoport reagál az oldatban lévő OH⁻ ionokkal:

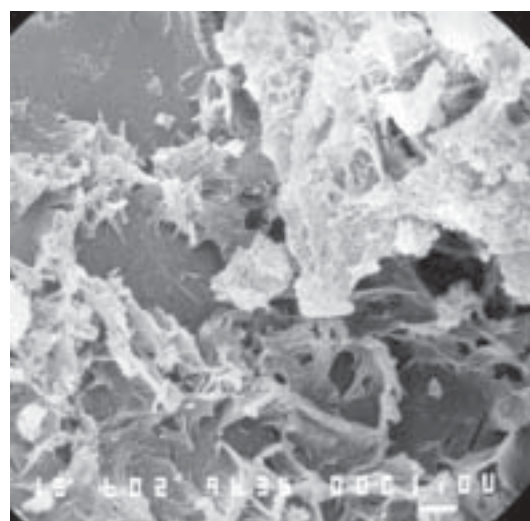
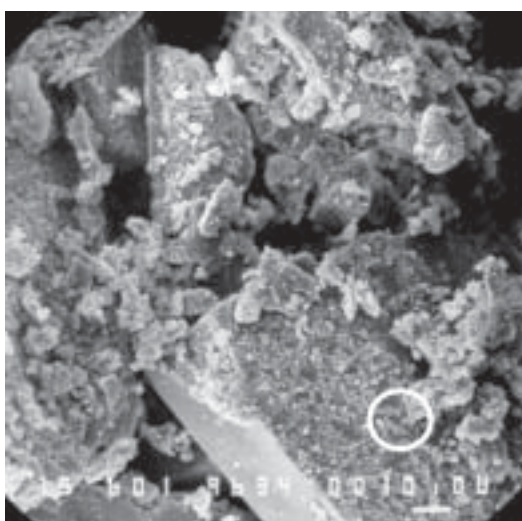


Ez magyarázza a OH⁻ ion koncentrációjának a csökkenését. Ezzel egy időben megkezdődik a Ca-, illetve később (2. nap) a Na-ionok megkötődése a negatívan töltött üveg felületén. Ezt a megkötődést az elektrosztatikus vonzerő okozza.



Eközben a folyamatosan kioldódó nátrium és szilícium hatására az oldat kalciumban túltelítetté válik, és a felesleges kalcium mennyisége mint Ca(OH)₂ vagy CaCO₃·H₂O kicsapódik. A 3. nap végére a kalcium mennyiségének legnagyobb része leválik valamilyen formában az oldatból, amit a diffraktogramok is igazolnak. A OH⁻ ionok hatására megindul az üveg felületének oldódása, kezdetben visszaesik a szilícium koncentrációja (fehér és barna üvegnél a 7. nap), majd újra növekedni kezd. A kalcium koncentrációja a szolvatáció hatására kezdetben megemelkedik, majd C-S-H gél kiválása mellett csökken.

Az üvegmintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva, az idő előre haladtával egyre nagyobb mennyiségben jelent meg C-S-H gél a felületen. Kezdetben csak kisebb göcök voltak láthatóak, majd a harmadik napon már csaknem egybefüggő réteg alakult ki. Később a gélréteg vastagabbá válásával felismerhető lett jellegzetes morfológiája (3. ábra).



3. ábra. Barna üveg felületén kialakult C-S-H gél képe 28 napos korban. A bal oldali felvétel 600-szoros nagyítású, a rajta megjelölt kör látható a jobb oldali felvételen 6000-szeres nagyításban

Ionkoncentrációk kalciummal folyamatosan telített pórusfolyadék esetén

Idő [nap]	Üvegfajta	Si [ppm]	Ca [ppm]	Al [ppm]	Na [ppm]	pH
0	fehér	0,16	1780,49	0,11	0,54	12,05
	zöld	0,19	1780,49	0,11	0,54	12,05
	barna	0,16	1780,49	0,11	0,54	12,05
1	fehér	0,16	1743,90	-	50,24	12,07
	zöld	0,10	918,14	-	56,05	11,84
	barna	-	2251,31	-	133,81	12,18
3	fehér	0,09	2662,30	-	120,14	12,07
	zöld	0,08	1377,64	0,02	54,18	12,10
	barna	0,12	792,64	0,04	65,37	11,96
7	fehér	0,17	864,02	0,14	72,89	12,04
	zöld	0,09	852,11	0,09	75,65	12,07
	barna	3,03	16,42	0,12	191,06	11,06
28	fehér	0,03	1643,89	0,08	172,29	11,88
	zöld	0,08	1050,04	0,01	71,98	11,92
	barna	0,04	2146,91	0,01	183,89	11,92

3. táblázat

Ionkoncentrációk a kalciumionnal túltelített pórusfolyadék esetén

Idő [nap]	Üvegfajta	Si [ppm]	Ca [ppm]	Al [ppm]	Na [ppm]	pH
28	fehér	2,01	10814,30	-	6,16	11,80
	zöld	-	630,46	-	6,77	11,10
	barna	0,32	343,74	-	6,27	10,70

2. Kalciummal telített pórusfolyadék

Ezzel a kísérlettel az érett betonban lejátszódó folyamatokat lehet nyomon követni, szimulálva, hogy a betonban a hidratáció során a pórusfolyadék állandóan telített, sőt esetenként enyhén túltelített kalciumionokkal.

A reakció az előző kísérletben meghatározott módon folyt azzal a különbséggel, hogy a reakciósebesség itt sokkal nagyobb volt; ugyanazon állapot eléréséhez 7 nap helyett 3 nap már elegendő volt (2. táblázat). Az üvegek aktivitási sorrendje is megváltozott. A leggyorsabb reakciót a barna üveg mutatta, majd a zöld és végül a fehér.

Tapasztalataink alapján a szilícium koncentrációja a 28. napon sem haladta meg a 0,2 ppm értéket, mivel az oldat kalciumionokkal folyamatosan telített volt. Így a kioldódott szilícium azonnal C-S-H géllé alakulhatott (a diffraktogramokon kristályos fázis nem jelent meg). A nátriumkoncentráció ezen kísérlet alatt rendre alacsonyabb volt, mint korlátozott Ca-forrás esetén, ami azt jelenti, hogy a nátrium csak egy bizonyos határig oldódik be a cement pórusfolyadékába, ami körülbelül 3-8 mM-t jelent. Valószínűsíthető a nátrium részvétele a puccolános reakcióban, a Ca-pozíciókban részben Na-mal helyettesített C-S-H gélt képezve [7], így csökken az alkáli-szilika reakció veszélye.

3. Kalciummal túltelített pórusfolyadék

Ezzel a kísérlettel a lejátszódó folyamatokat kívántuk gyorsítani és ezáltal következtetni az érett betonban ki-

alakult fázisokra, fázisegyensúlyokra. Ezt a hatást a pórusfolyadékban lévő kalciumionok koncentrációjának jelentős növelésével értük el 10%-os szacharózoldatot alkalmazva. Az üvegmintákat csak 28 napos reagáltatás után vizsgáltuk.

A kísérlet során a zöld és a barna üvegszemcsék felett az oldatban nagy mennyiségű csapadék képződött. A fehér üvegnél ez sokkal kevesebb volt. A csapadékot eltávolítottuk az üvegminták fölül és röntgendiffrakcióval vizsgáltuk. A többségében amorf fázis mellett néhány kis mennyiségű kristályos anyag is megjelent. Ennek legnagyobb része kalcitot (karbonátosodásból), valamint kvarcot, kálium-szilikát-hidrátot és alumínium-szulfát-hidrátot tartalmazott. Ezek a megjelenő fázisok nagyon közel vannak a C-S-H gél összetételéhez vagy a hidratált cement megszokott vegyületeihez.

A pórusfolyadék összetételét vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a nátrium mennyisége az előző kísérletekhez képest jóval kevesebb.

IV. Fázisegyensúlyi számítások

A PHREEQC termodinamikai modellező program adatbázisa alapesetben csak bizonyos vegyületek és ionok adatait tartalmazza. Ezért az irodalomból vett adatokkal kellett az adatbázist a vizsgált rendszerre nézve teljessé tennünk [8-10]. A számítások eredményeül megkapjuk a termodinamikailag legalacsonyabb energiaállapothoz tartozó, egymással egyensúlyban álló vegyületek listá-

ját. A helyes értelmezéshez figyelembe kell venni, hogy cementes rendszerben inkább egyfajta metastabil egyensúlyi állapot áll fenn. Ezért például ahol a számítások kristályos jénit, afwillit vagy tobermorit kicsapódását valószínűsítik – mint ahogy jelen esetben is történt –, gyakorlatilag C-S-H gél megjelenésével és belátható ideig való fennmaradásával kell számolnunk. Ezt támasztják alá a röntgendiffrakciós vizsgálatok is, a kalcit-szennyeződésen kívül nem mutatva egyéb kristályos fázist.

V. Összefoglalás

Az üvegből kioldódó szilícium a hidratált cement pórusfolyadékában lévő kalciummal reagál és C-S-H gél képez, mely növeli a kötőanyag szilárdságát. Kiinduláskor az üveg felületéhez közel lévő nátriumionok viszonylag gyorsan kioldódnak, majd ezután a szemcsék belsejéből diffúzió által pótlódnak, ami lényegesen lassabb folyamat. Tapasztalataink szerint a nátrium koncentrációja nem haladta meg a 10 mM-t, ami gyakorlati szempontból azt jelenti, hogy a 300 µm alatti üvegporszémcsék beágyazása puccolános reakcióhoz vezet, és nem vált ki káros mértékű alkáli-szilika reakciót.

Irodalom

- [1] Európai Unió, Environmental assessment report No. 6, 2000; letehető a <http://reports.eea.eu.int/signals-2000/en/page012.html> címről.
- [2] Hoffman L., Józsa Zs., Nemes R.: Üveghulladékból könnyűbeton adalékanyag, Építőanyag, 55. évf., 1. szám, 2003, pp 13-17.
- [3] Coventry, S., Woolveridge, C., Hillier, S.: The reclaimed and recycled construction materials handbook, CIRIA, 1999, pp 94-98.
- [4] Pollard, A. M., Heron, C.: Archaeological Chemistry, RSC Paperbacks, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996.
- [5] Dent-Glasser, L. S., Kataoka, N.: On The Role of Calcium in The Alkali-Aggregate Reaction, Cement and Concrete Research, Vol. 12, 1982, pp 321-331.
- [6] Bijen, J., Pietersen, H.: Mineral Admixtures: Reactions, Micro-Structure and Macro-Properties, Advances in cement and concrete, Proceedings of the 6th Engineering Foundation Conference, University of New Hampshire, 1994, pp 292-328.
- [7] Hong, S.-Y., Glasser, F. P.: Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999, pp 1893-1903.
- [8] Stronach, S. A.: Thermodynamic modelling and phase relations in cementitious systems, PhD Thesis, University of Aberdeen, 1996.
- [9] Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J.: PHREEQC - Version 2.3 2001/Jan/02 — A program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey, 2001.
- [10] Reardon, E. J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems, Cement and Concrete Research, Vol. 20, (2), 1990, pp 175-192.

* * *

RENDEZVÉNYEK

„Anyagok Számítási Modellezése és Szimulációja” 3. Nemzetközi Konferencia

Az „Anyagok Számítási Modellezése és Szimulációja” c. 3. Nemzetközi Konferenciát Olaszországban, a szicíliai Acirealeban tartják 2004. május 30. és június 4. között. A konferencia az 1998-ban és 2002-ben Firenzében tartott rendezvényeket követi. Az alábbi témákkal foglalkozik: az anyagelmélet és modellezés korszerű kérdései, a számítási technikák alkalmazása az anyagok kémiája, fizikája, szerkezete, gyártása és tulajdonságai terén, mind alap-, mind alkalmazott kutatás vonatkozásában. A konferenciát a számítási nanotechnológiával foglalkozó speciális szimpózium kíséri. A fémek, kerámiák, polimerek, hibrid anyagok, kompozitok stb. állnak az érdeklődés középpontjában.

A konferencia elnökei: Tomas de la Rubia (USA), Jean-Louis Barrat (Franciaország) és Masao Doi (Japán), míg az „Anyag Nanovilág Modellezése és Szimulációja” c. speciális szimpóziumnak W.A. Gobbard III (USA), A. Rubio (Spanyolország) és M. Tsukada (Japán) lesznek az elnökei. A szervezők sok résztvevőre számítanak a világ minden tájáról.

Az I. sz. Körlevél és az „Előadás-felhívás” elérhető a világhálón, a cím: www.technagroup.it/modeling.htm. Nyomtatott anyagok kaphatók a következő címről: CIMTEC-P.O. Box 174-48018 Faenza (RA)-Italy.

III. Díszítőkö Konferencia

A III. Díszítőkö Konferencia szervezését a Magyar Kőszövetség, a Magyar Geológiai Szolgálat Közép-dunántúli Területi Hivatala, a Magyarhoni Földtani Társulat Mérnökgeológiai és Környezetföldtani Szakosztálya, valamint Közép- és Észak-dunántúli Területi Szervezete, a Szilikátipari Tudományos Egyesület Kő- és Kavics Szakosztálya, továbbá a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszéke vállalta.

Időpontja: 2003. szeptember 24. (szerda), helyszíne: Esztergom Vármúzeum, várható részvételi díja: 15 E Ft.

A konferenciával kapcsolatban bővebb információ: a www.szte@mtesz.hu weboldalon, vagy az SZTE Titkáróságán a 201-9360 telefonon.

A TÉGLÁS NAPOK-konferencia megrendezésére ez év november első felében kerül sor Balatonvilágoson.