

A pernye bekeverési arányainak vizsgálata, meghatározása a gyártott cement mechanikai tulajdonságainak optimalizálása céljából¹

Szilágyi Katalin

Okleveles anyagmérnök. 2007-ben diplomázott a Miskolci Egyetem, (Műszaki Anyagtudományi Kar, Kerámia- és szilikátmérnöki szakirány, Hulladékgyártás ágazat.) 2006-ban szakirányos termelési gyakorlatát a Holcim Hungária Zrt. látatlan üzemében töltötte, valamint a diplomamunkáját is itt írta. Diplomamunkája címe: „A pernye bekeverési arányainak vizsgálata, meghatározása a gyártott cement mechanikai tulajdonságainak optimalizálása céljából”, mellyel megosztott első helyezést ért el a Szilikátipari Tudományos Egyesület diplomamunka pályázatán 2007-ben. Jelenleg egy nyomtatott áramköröket gyártó cégnél dolgozik, mint műszaki előkészítő mérnök.

SZILÁGYI KATALIN ▪ Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék
▪ szilagyi01@gmail.com

GÖMZE A. LÁSZLÓ ▪ tervezésvezető ▪ Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék

POLACSEK GÁBOR ▪ külső konzulens ▪ Holcim Hungária Zrt.

Investigation and determination of the admixture ratio of fly ash aiming at the optimization of mechanical properties of the cement produced

Cement is an important building material nowadays which can be produced of natural raw and fuel materials as well as of waste materials (used tires, pet coke and fly ash).

My aim was to analyze the influence of the granulometric structure and quantity of the fly ash and limestone powder admixture together and separately on the mechanical properties of the cement.

I tried to find a mixture which has the same or even better quality as the original cement.

1. Bevezetés, célkitűzés

A cement napjaink fontos építő és kötőanyaga, melynek felhasználása a '90-es évek visszaesése után ismét fénykorát éli.

Ez a fontos építő- és kötőanyag összetétele viszonylag széles határok között változtatható. Előállításához nemcsak természetes nyersanyagok és tüzelőanyagok alkalmazhatóak, hanem olyanok is, amelyek további használata már nem lehetséges, (pl. a használt gumiabroncs), vagy valamely termelői folyamat során melléktermékként, hulladékként képződtek (petrolkocsz, papíriszap, kohósalak, erőműi pernye). Ebből is látszik, hogy a cementipar hulladékgyártási szempontból is rendkívül hasznos, hiszen évről évre több tonna veszélyes és nem veszélyes hulladékot hasznosít, amelyeket e nélkül deponálni kellene. Mindemellett gazdasági haszna is van az alternatív anyagok alkalmazásának: fosszilis energiahordozókat, és klinkert takaríthatunk meg, miközben a cement minősége (nyomó és hajlító szilárdsága, bedolgozhatósága, fagyállóság stb.) sok esetben még javul is!

Dolgozatomban azt a célt tűztem ki, hogy vizsgáljam a pernye szemcseszerkezetének, és mennyiségének, a mézsköliszt mennyiségének, valamint a két anyag együttes hatását a cement tulajdonságaira, különös tekintettel a mechanikai tulajdonságokra. Igyekeztem az etalon cementhez hasonló, vagy kedvezőbb jellemzőjű keveréket találni.

2. A kísérletekhez használt alapanyagok, a vizsgálatok menete

Vizsgálataimat a Holcim Hungária Zrt. Látatlan üzemében végeztem.

A próbatestekhez rohozniki CEM I 42,5 R típusú cementet használtam.

Ehhez kevertem visontai erőműi pernyét nyers állapotban 25%-ban és 30%-ban, őrölt állapotban pedig 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, és 30%-ban.

2.1. A pernye, mint cement alkotórész várható viselkedése a cementben

Sokéves tapasztalatok szerint az ásványi adalékanyagokkal kevert cementeknek sok pozitív tulajdonsága van, és ez a fogyasztók bizalmát és elismerését is elnyerte. Ezen kiegészítő anyagok közül kohósalak mellett a szénpernye a legelterjedtebben használt, mind hazánkban, mind világszerte. Széles körű felhasználásának oka főleg finomsága, vegyi és ásványi összetétele, valamint puccolános tulajdonsága, azaz nedvesség jelenlétében megköti a kalcium hidroxidot [2]. Puccolános tulajdonságait a pernye „üveges-fázis”-tartalma határozza meg, ami nagy mennyiségű reakcióképes SiO₂-ot és Al₂O₃-ot tartalmaz. Ez a hazai pernyékben az összes SiO₂ és Al₂O₃ tartalomnak a 70–80%-a. Ám még így is kisebb a puccolános reaktivitása, mint a természetes puccolánoké (pl. a trassz), vagy a szilika poré. Amikor a pernyék gyenge puccolános aktivitásáról beszélünk, nemcsak a lekötött kalcium-hidroxid [Ca(OH)₂] kis mennyiségét értjük, hanem azt is, hogy a cement hidratációja során keletkezett Ca(OH)₂ és a pernye „aktív komponensei” közötti puccolános reakció időben igen lassan játszódik le [3].

A relatív kicsi reakciós képessége ellenére a vele készült cementtel könnyű dolgozni, magasabb az utószilárdulása, és különösen jól ellenáll az agresszív közegnek [1].

A pernyeportlandcement kiváló tulajdonságait nemcsak a pernye mennyisége, hanem annak finomsága, szemcseösszetétele is befolyásolja. Minél finomabb az adott pernye, annál kedvezőbbek lesznek a vele készült cement tulajdonságai, pl. a szilárdsága.

¹ Az SZTE 2007. évi Diplomadíj pályázatán díjazott diplomamunka alapján

SiO ₂	45,92%
CaO	13,11%
Al ₂ O ₃	15,90%
Fe ₂ O ₃	11,84%
MgO	3,02%
SO ₃	4,30%
K ₂ O	1,44%
Na ₂ O	1,71%
ZnO	0,0163%
Mn ₂ O ₃	0,170%
TiO ₂	0,530%
P ₂ O ₅	0,223%
SrO	0,00485%

1. táblázat A felhasznált pernye ásványi összetétele
Table 1. Mineral position of fly ash used

Szitammaradék	Nyers pernye, etalon	Őrölt pernye, etalon
0,200 mm	8,84	1,6
0,090 mm	26,64	4,6
0,063 mm	38,00	9,8
0,045 mm	47,20	22,1

2. táblázat A felhasznált pernye szemcseszerkezete nyers és őrölt állapotban
Table 2. Granulometric structure of the raw and ground fly ash used

	Nyers pernye, etalon	Őrölt pernye, etalon
izz.veszt. (%)	1,90	3,00
HCl oldhatatlan (%)	57,72	50,51
SO ₃ (%)	4,03	3,98
CaO szabad (%)	0,48	0,75

3. táblázat A felhasznált pernye analitikai jellemzői
Table 3. Analytical properties of the fly ash used

A vizsgált pernye megfelel a MSZ EN 197-1:2000 szabványnak, hiszen izzítási vesztesége nem éri el az 5 tömegszázalékot, szabad kalcium-oxid tartalma pedig az 1 tömegszázalékot.

Ezek után a lábatlani mészkő porrá őrölt lisztjével készült keverékeket készítettem el. 5%, 10%, 15% és 20%-ban használtam fel a mészkövet. Nagyobb százalékban felesleges bekeverni, mert amint azt a későbbiekben látni lehet már 15 és 20%-ban is jelentősen rontja a cement szilárdságát.

2.2. A mészkő, mint cement alkotórész várható viselkedése a cementben

A mészkövet sokáig csak töltőanyagként használták (3 m%), de 2001. óta, mikor hatályba lépett az EN 197-1 szabvány, már a cement fő alkotórészeként is ismert. A mészkő inert anyag, nem járul hozzá jelentősen a cement szilárdságához. 5 tömegszázalékig nincs hatása a cementre. E fölötti adagolásnál csökkentheti a cement vízigényét, és hatással lehet a kezdőszilárdságra.

A mészkőadalékos cement szilárdsága 2 napos korrig nő a mészkő finomságával (a mészkő térkitöltő hatása miatt). 28 naposan ez már nem figyelhető meg, ugyanis ekkor már a klinkerhányad hidratációs foka a mérvadó. A mészkő hígító hatású, a klinkerhányad csökkenése által okozott szilárdság csökkenést a finomság növelésével nem lehet kompenzálni.

A mészkőhányad maximum 20 tömegszázalék legyen, különben túlságosan lerontja a szilárdságot [4] [5].

SiO ₂	1,55%
Al ₂ O ₃	0,660%
Fe ₂ O ₃	0,240%
CaO	53,80%
MgO	0,800%
SO ₃	0,0300%
K ₂ O	0,120%
Na ₂ O	0,0700%
TiO ₂	0,0100%
P ₂ O ₅	0,00100%
Mn ₂ O ₃	0,00100%
SrO	0,00100%

4. táblázat A felhasznált mészkő ásványi összetétele
Table 4. Mineral content of the limestone used

Szitammaradék	Őrölt mészkő, etalon
0,200 mm	5,46
0,090 mm	20,84
0,063 mm	32,92
0,045 mm	42,45

5. táblázat A felhasznált mészkő szemcseszerkezete
Table 5. Granulometric structure of the limestone used

	Őrölt mészkő, etalon
izz.veszt. (%)	42,87
HCl oldhatatlan (%)	1,38
SO ₃ (%)	0,10
CaOsz (%)	0,00

6. táblázat A felhasznált mészkő analitikai jellemzői
Table 6. Analytical characteristics of the limestone used

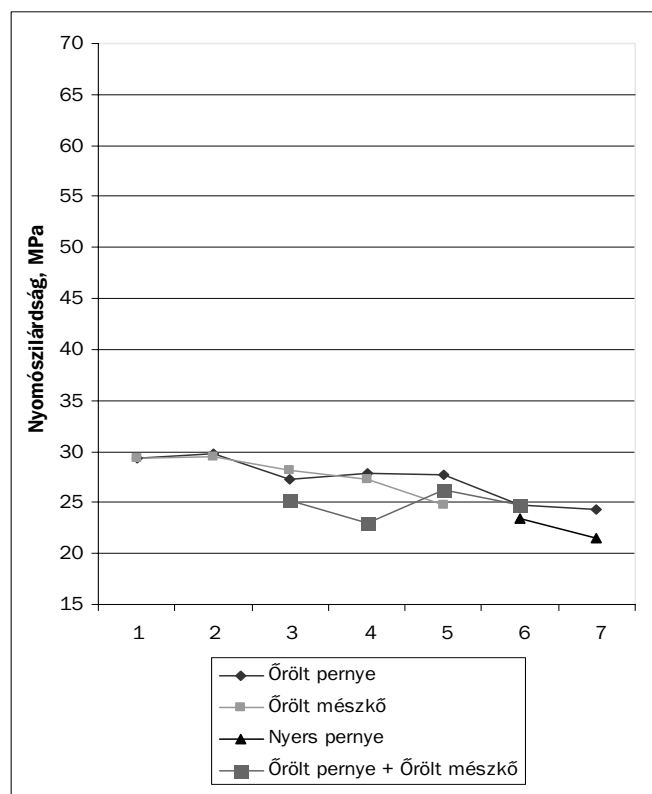
Készült négy úgynevezett kompozit portlandcement keverék az alábbi keverési arányokkal:

	CEM I 42,5 R (%)	Őrölt pernye (%)	Őrölt mészkő (%)
1.	80	10	10
2.	70	15	15
3.	75	10	15
4.	75	15	10

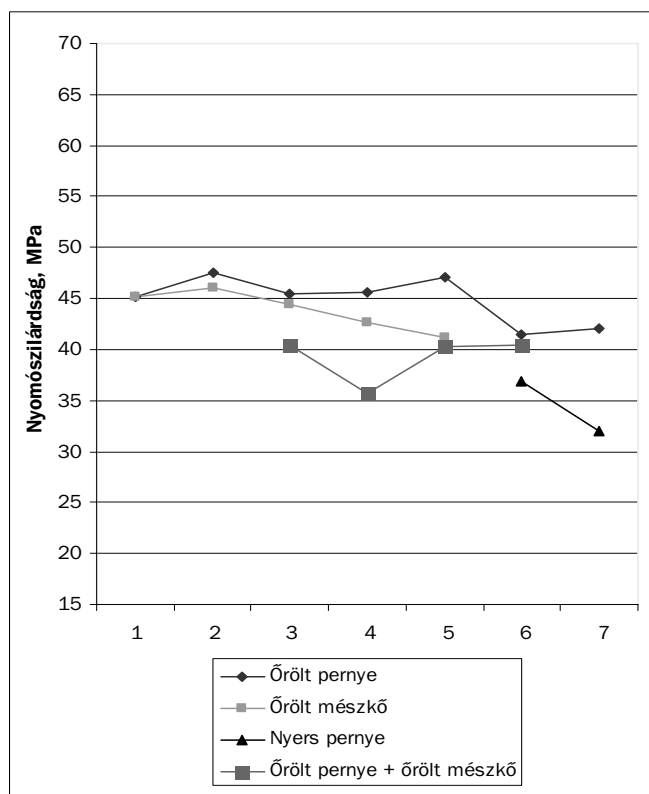
7. táblázat Az elkészült kompozit portlandcement keverékek összetétele
Table 7. Composition of the prepared composite portlandcement mixtures

	1	2	3	4	5	6	7
Nyomószilárdság MPa	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R
	Etalon	+5% őrlött pernye	+10% őrlött pernye	+15% őrlött pernye	+20% őrlött pernye	+25% őrlött pernye	+30% őrlött pernye
2 nap	29,4	29,8	27,3	27,8	27,7	24,8	24,3
7 nap	45,1	47,5	45,5	45,6	47,1	41,5	42,0
28 nap	57,0	59,8	59,1	61,6	64,7	61,2	62,6
	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R		
	Etalon	+5% mészkő	+10% mészkő	+15% mészkő	+20% mészkő		
2 nap	29,4	29,5	28,2	27,2	24,8		
7 nap	45,1	46,1	44,4	42,7	41,1		
28 nap	57,0	56,4	54,7	50,4	46,9		
						CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R
						+25% nyers pernye	+30% nyers pernye
2 nap						23,5	21,5
7 nap						36,9	32,0
28 nap						50,4	46,5
			CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	
			+10% őrlött pernye	+15% őrlött pernye	+10% őrlött pernye	+15% őrlött pernye	
			+10% mészkő	+15% mészkő	+15% mészkő	+10% mészkő	
2 nap			25,2	23,0	26,2	24,8	
7 nap			40,5	35,7	40,3	40,5	
28 nap			52,0	47,8	53,1	58,2	

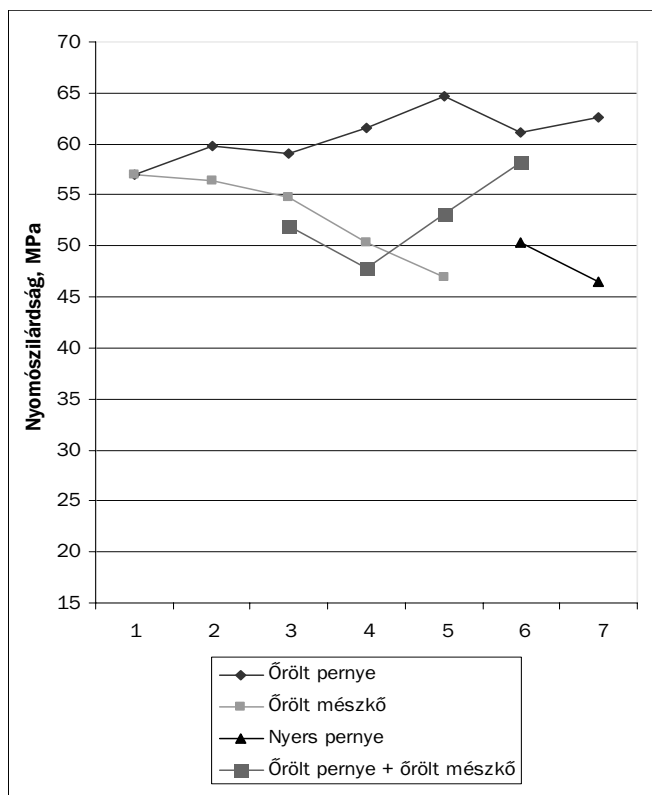
8. táblázat Az egyes keverékek nyomószilárdsági eredményeinek összehasonlítása
Table 8. Comparison of the compressive strength of mixtures



1. ábra. Adalék anyagok hatása a cement 2 napos szilárdságára
Fig. 1. Influence of the admixtures on the compressive strength after 2 days



2. ábra. Adalék anyagok hatása a cement 7 napos szilárdságára
Fig. 2. Influence of the admixtures on the compressive strength after 7 days



3. ábra Adalék anyagok hatása a cement 28 napos szilárdságára
 Fig. 3. Influence of the admixtures on the compressive strength after 28 days

Az egyes keverékek pontos összemérése és homogenizálása után a szemcseméret eloszlás vizsgálata következett automata szitaberendezésen. Ezekkel párhuzamosan folytak a vízigény, kötési idő, térfogatállóság vizsgálatok, és a próbatestek „beverése”. A megfelelő idő elteltével (2, 7, 28 nap) a próbatesteket hajlító és nyomószilárdsági vizsgálatnak vettem alá.

2.3. A vizsgálatok, és az eredmények kiértékelése

A cementek fizikai-mechanikai tulajdonságait az MSZ EN 196 (Cementvizsgálati módszerek) szabványsorozat előírásai szerint végeztem.

2.4. Az egyes adalékok hatása a cement nyomószilárdságára

Az összehasonlító diagrammokról könnyedén leolvasható, hogy a 2 napos szilárdsági értékek még nagyon hasonlóak a különböző kiegészítő-anyagok esetén, és az etalonhoz képest egyenletes csökkenést mutatnak a bekeverési arány függvényében. 7, de még inkább 28 napos korban, már feltűnő a különbség az őrölt pernye és a többi adalék között.

3. Összegzés

A diplomamunkám során

- a pernye bekeverési arányának és szemcse szerkezetének,
- a mészkő bekeverési arányának,
- és ezen két anyag együttes bekeverésének hatását vizsgáltam a cement mechanikai tulajdonságaira, különös tekintettel a szilárdsági jellemzőkre.

A vizsgálatok során a Rohožnikban gyártott, CEM I 42,5 R típusú cementet használtam.

A visontai pernye és a lábatlani mészkő, őrlése a Holcim Hungaria Zrt. Lábatlani üzemének mechanikai laborjában történt.

Az összes mérés is az említett helyen történt, az azokra vonatkozó szabványok szerint.

Az etalon minták vizsgálata után keverékeket készítettem a következő összetételekkel:

CEM I 42,5 R	Nyers pernye
75%	25%
70%	30%

CEM I 42,5 R	Őrölt pernye
95%	5%
90%	10%
85%	15%
80%	20%
75%	25%
70%	30%

CEM I 42,5 R	Őrölt mészkő
95%	5%
90%	10%
85%	15%
80%	20%

CEM I 42,5 R	Őrölt pernye	Őrölt mészkő
80%	10%	10%
70%	15%	15%
75%	10%	15%
75%	15%	10%

9. táblázat A diplomamunka során vizsgált keverékek összetétele
 Table 9. Composition of the mixtures investigated during the diploma studies

Az elkészült keverékeket homogenizáltam, majd vizsgáltam a szemcse szerkezetét, vízigényét, kötési idejét, 2, 7 és 28 napos nyomószilárdságát.

A vizsgálatokat elvégezve jórészt a várt eredményeket kaptam, miszerint:

- A nyers pernye nagyméretű szemcséi miatt nagy pórusokat eredményez a vele készült cementben, így növelve annak vízigényét, és kötési idejét, csökkentve nyomószilárdságát. A szilárdsági értékek minden esetben az etalon cementnél jelentősen kisebbek lettek.

- Az őrlött pernye esetében ezzel szemben az őrléssel aktivált felület és a kisebb szemcseméret miatti vízigény csökkenést lehetett megfigyelni. A kötésidő őrlött pernye esetében is kitolódott, bár ez a mérési hibák miatt nehezen volt nyomon követhető. A szilárdsági értékek a nyers állapothoz képest jelentősen nőttek 2, 7 és főként 28 napos korban. Legjobb eredményt 20%-os bekeverési aránynál kaptunk, ami kb. 13%-kal nagyobb szilárdságot jelent az etalon cementhez képest. Ez, és a megtakarított 20%-nyi klinker pozitív környezetvédelmi (természeti erőforrások megőrzése, CO₂ kibocsátás csökkentése), hulladékgazdálkodási (pernye felhasználása), és gazdasági (kevesebb klinker elegendő ugyanannyi cement előállításához) szempontból.
- A mészkőadalékkal kevert cement kisebb vízigényű, alacsony nyomószilárdságú, gyorsabb kötésű. A 28 napos szilárdsági értékeket megfigyelve jól látszik, hogy a mészkő inert anyag nem vesz részt a kötésben.
- A vegyes, vagyis a pernyét és mészkövet is tartalmazó keverékek esetén, a legrosszabb szilárdsági értékeket a legdurvább szerkezetű keverék eredményezett. Ebből is látszik, hogy milyen nagy hatással van a szemcseszerkezet a nyomószilárdságra. Elfogadható eredményeket mutatott a 75% klinkert, 15% mészkövet, 10% pernyét,

de még inkább a 75% klinkert, 10% mészkövet, 15% pernyét tartalmazó keverék. Ez utóbbi keverékkel 2%-kal magasabb szilárdsági értéket értünk el az etalonhoz képest, miközben 25%-kal kevesebb klinkert használunk fel.

Véleményem szerint a mészkövet és pernyét is tartalmazó keverék alaposabb vizsgálatot igényelne, mivel a méréseim során bekövetkező hibák miatt nem kaptam pontos képet a két anyag együttes viselkedéséről a cementben.

Irodalomjegyzék

- [1] Antiohosa, S. K. –Papadakib, V. G. –Chaniotakisc, E. –Tsimasa, S.: *Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes*. National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Heroon Polytechniou, Zografou Campus, GR-157 73 Athens, Greece, 2007
- [2] A Heidelberg Cement Környezetvédelmi jelentése, 2002
- [3] Opoczky Ludmilla: *A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai*. Építőanyag 53. évf. 2001. 4. szám
- [4] *Optimális összetételű és minőségű heterogén, illetve kompozitcementek előállítását megalapozó őrléseméleti kutatások*. Cemkut-Technocem Kft. 1994.
- [5] Voglisa, N. –Kakalia, G. –Chaniotakib, E. –Tsvivilis, S.: *Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements*. Labs of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 2004.
- [6] MSZ EN 197-1: 2000