

# A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai\*

Opoczky Ludmilla  
CEMKUT Kft.

## Bevezetés

A széntüzelésű hőerőműveknél melléktermékként keletkező pernyék a gazdaság számos területén felhasználhatók, ill. hasznosíthatók.

Az erőműi pernye hasznosítása területén – világszerte és hazánkban is – kiemelt szerepet játszik a pernye építőanyag-, ill. építőiparban történő felhasználása, mely során a pernyét vagy a betongyártáskor közvetlenül a betonba adagolják, vagy pedig cementgyártáskor cementkiegészítő anyagként használják fel.

A pernye így történő hasznosítása nem csupán környezetvédelmi szempontból előnyös. A megfelelő minőségű pernye szakszerű módon történő felhasználásával a cement, ill. a belőle készült habarcsok, betonok egyes alkalmazástechnikai tulajdonságait kedvező irányban lehet befolyásolni.

## Pernye – „mesterséges puccolán”

Az erőműi pernye puccolános tulajdonságokkal, ill. puccolános aktivitással rendelkező porszerű anyag, mely vízzel összekeverve önmagában nem, de oldott – például cement hidratációja során keletkezett – kalcium-hidroxid  $[Ca(OH)_2]$  jelenlétében megköt, gyakorlatilag vízben oldhatatlan reakcióterméket képezve, azaz hidraulikusan megszilárdul.

A  $Ca(OH)_2$  és a pernye „aktív anyaga” – elsősorban a reakcióképes  $SiO_2$  – közötti reakciót puccolános reakciónak, a pernyét pedig „mesterséges puccolánnak” nevezik.

A pernyék puccolános tulajdonságait, ill. aktivitását a kémiai és fizikai jellemzők összessége határozza meg, melyek közül meghatározó szerepet játszik:

- a kémiai és fázisösszetétel;
- a diszperzitásfok (fajlagos felület, szemcseméret-eloszlás), valamint
- a pernyerészecskék morfológiája.

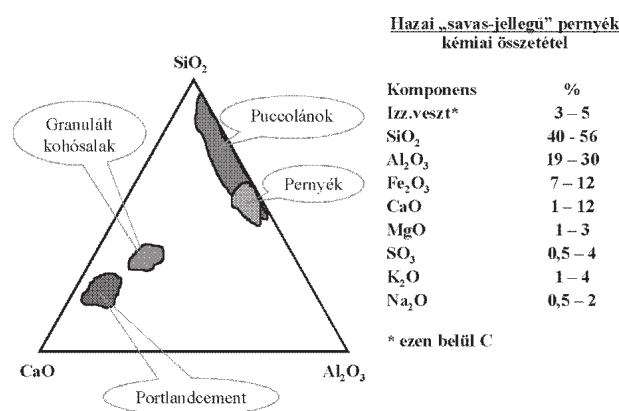
A felsorolt minőségi jellemzők hatása közvetlen vagy közvetett kapcsolatban van egymással, így ezeket összefüggésben, komplex módon kell vizsgálni, ill. elemezni.

\* A „FÖLD NAPJA” alkalmából 2001. április 20-án a Miskolci Egyetemen rendezett „Tiszta környezetünkért a szén-erőmű-pernyék hasznosításával” című szakmai-tudományos konferencián elhangzott előadás

## Kémiai összetétel

A hazai cementipari gyakorlatban felhasznált „savas jellegű” pernyék területe a  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  három összetevős rendszerben – a viszonylag nagy mennyiségű  $SiO_2$ -t és  $Al_2O_3$ -t tartalmazó – a puccolánok területén helyezkedik el. A pernyék fő komponensei a  $SiO_2$  és  $Al_2O_3$  (1. ábra).

A pernyék puccolános aktivitása szempontjából az ún. „reakcióképes”  $SiO_2$  és  $Al_2O_3$  mennyisége a mérvadó, mely nem azonos az összes  $SiO_2$ -, ill.  $Al_2O_3$ -tartalmával. Minél nagyobb az adott pernyében a reakcióképes  $SiO_2$ - és  $Al_2O_3$ -



1. ábra. A pernyék területe három összetevős rendszerben

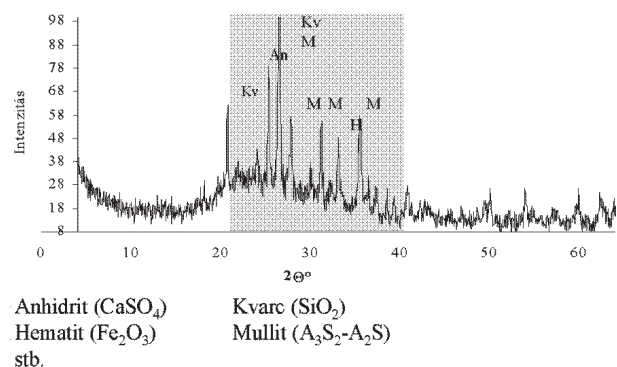
tartalom, annál nagyobb a pernye puccolános aktivitása.

A cementben, ill. betonban történő felhasználhatósága szempontjából nem kívánatos komponenseknek minősíthető a szabad  $CaO$ , a  $MgO$  – különösképpen, ha periklász formájában van jelen –, az  $SO_3$ , valamint az el nem égetett elemi szén, melyek maximális megengedhető mennyiségét a vonatkozó szabványok rögzítik.

## Fázisösszetétel

Mai tudományos ismeretek szerint a pernyék puccolános aktivitását alapvetően „üvegfázis”-tartalmuk határozza meg. Más szóval a pernye azon komponensei reagálnak a kalcium-hidroxiddal, melyek „üveges fázisban”, ill. „üveges állapotban” vannak. A hazai „savas jellegű” pernyék általában jelentős mennyiségű „üvegfázist” tartalmaznak. Ezt bizonyítja a röntgendiffraktogramon (2. ábra) – a 19 és 40  $2\theta^\circ$  közötti tartományban – látható alapvonal jelentős emelkedése, az ún. „amorf-púp”. A hazai pernyékben az „üveges fázisban” lévő reakcióképes  $SiO_2$  és  $Al_2O_3$  mennyisége az összes mennyiségnek kb. 70-80%-át teszi ki. Kristályos fázisként

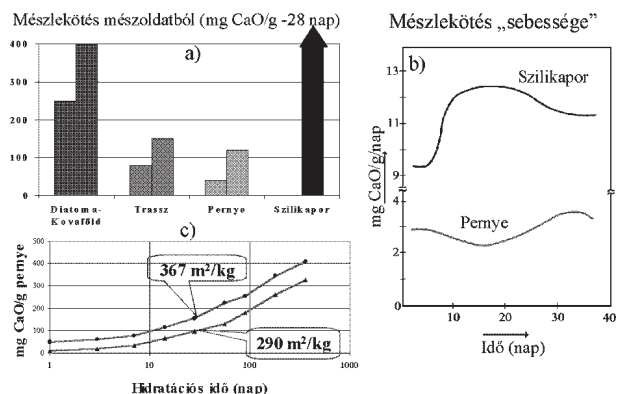
a pernyék általában mullitot ( $A_3S_2 - A_2S$ ), kvarcot ( $SiO_2$ ), hematitot ( $Fe_2O_3$ ), anhidritet ( $CaSO_4$ ) stb. tartalmaznak. A kristályos komponensek még a hidrotermális kezelés során sem mutatnak figyelemre méltó *puccolános aktivitást*, így gyakorlatilag inert komponenseknek tekinthetők.



2. ábra. A pernye röntgen diffraktogramja

### Puccolános aktivitás

Az erőművi pernye legfontosabb tulajdonsága a *puccolános aktivitás*, mely azonban nem nagy, és kisebb, mint a természetes puccolános anyagoké – például trasszé –, és sokkal kisebb, mint olyan „mesterséges” puccolános jellegű anyagoké, mint a *szilikapor* (3a ábra).



3. ábra. Puccolános aktivitás

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*. Ezt illusztrálják a 3b ábrán látható görbék, melyek a pernye és szilikapor „mészfelvételének” sebességét (mg CaO/g pernye/nap) mutatják. Látható, hogy míg a szilikapor esetében az intenzív mészlekötés már 5 nap után kezdődik, addig a pernye esetében ez csak 15 nap után következik be.

A 3c ábrán az is látható, hogy a pernye által lekötött mészhidrát mennyisége 28 napos korban csak 100, ill. 160 mg CaO/g pernye, és kb. 1 év alatt éri el a 320, ill. 420 mg CaO/g

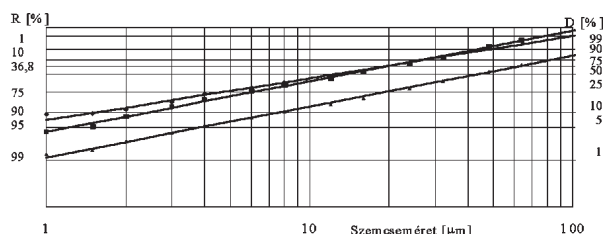
pernyemennyiséget. Figyelemre méltó a két azonos minőségű, de különböző diszperzitásfokú, ill. fajlagos felületű pernye közötti különbség. A nagyobb, azaz  $\sim 367 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületű pernye minden korosztályban *nagyobb mennyiségű* mészhidrátot kötött le, tehát a *puccolános reakció* ebben az esetben *gyorsabban játszódott le*.

### Diszperzitásfok (fajlagos felület, szemcseméret-eloszlás)

A pernyék diszperzitásfoka, finomsága fontos szerepet játszik a puccolános reakció lefolyásában. Ezt azért is fontos kihangsúlyozni, mert éppen ezen *puccolános reakció során*, ill. *következtében* alakul ki a pernyerészecske és a cementmátrix között az *kapcsolat*, azaz *határfelületi tapadás*, mely alapvetően befolyásolja a cement, ill. a beton szilárdulási ütemét, ill. szilárdságát.

A pernyék diszperzitásfokát általában szitamaradékkal és/vagy fajlagos felülettel (Blaine-szám) jellemzik, mely utóbbinak értéke széles határok között változik. Az általunk utóbbi években vizsgált hazai pernyék fajlagos felülete  $200\text{--}500 \text{ m}^2/\text{kg}$  között változott. A hazai és külföldi kutatók véleménye megegyezik abban, hogy a permeabilitás-mérésen alapuló módszerrel meghatározott fajlagos felület értéke (Blaine-szám) nem ad megfelelő információt a pernye valódi szemcseösszetételéről.

Ezt illusztrálja a 4. ábra, melyen körülbelül azonos, azaz  $\sim 350 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületű klinkerörlemény és eredeti pernye *szemcseméret-eloszlása* látható – az európai és hazai gyakorlatban elfogadott RRSB-egyenletnek (DIN 66145 háló) megfelelő – koordináta-rendszerben ábrázolva.



Anyag	Ff (Blaine) $\text{m}^2/\text{kg}$	RRSB-egyenlet paraméterei		Frakció-összetétel, %		
		n egyenletességi tényező	$\bar{x}$ ( $\mu\text{m}$ ) finomsági mérőszám	0-3 $\mu\text{m}$	3-32 $\mu\text{m}$	32-192 $\mu\text{m}$
Klinkerörl.	$\sim 350$	0,9013	$\sim 18$	15,90	64,00	20,10
Pernye /er.	$\sim 350$	1,0870	$\sim 60$	3,70	34,70	61,60
Pernye /örölt	$\sim 600$	1,0835	$\sim 19$	13,20	67,70	19,10

4. ábra. Fajlagos felület és szemcseméret-eloszlás

Az  $\bar{x}$  finomsági mérőszám értékéből és a *frakció-összetételből* is egyértelműen megállapítható, hogy a  $\sim 350 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületű pernye sokkal „durvább” szemcseméret-eloszlással rendelkezik, mint az ugyanolyan fajlagos felületű klinkerörlemény. Az *n egyenletességi tényező* értéke ( $n > 1$ ) pedig arra utal, hogy a pernye szemcseméret-eloszlása „szűkebb”, mint a klinkerörleményé. (Az *egyenletességi tényező*, *n* a szemcseméret-eloszlás „szórásának”, „szélesség-

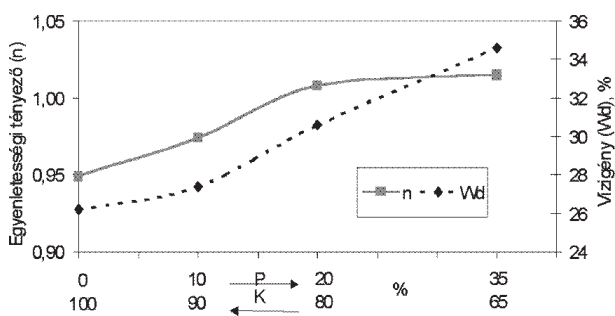
gének” a mérőszáma, minél nagyobb az  $n$ , annál „szűkebb” a szemcseméret-eloszlás.)

## A cement szemcseméret-eloszlása és vízigénye közötti összefüggések

Meghatározott összefüggés van a cementek *szemcseméret-eloszlása* (egyenletességi tényező,  $n$ ) és *vízigénye* között. A nagyobb egyenletességi tényezőjű ( $n$ ), azaz „szűkebb” szemcseméret-eloszlású cementek általában nagyobb vízigényűek. Ugyanis egy örleményben a szilárd térfogati hányad annál kisebb, ill. a vízzel kitöltendő pórusok, hézagok térfogata annál nagyobb, minél „szűkebb” a szemcseméret-eloszlás.

Megközelítőleg azonos hidraulikus, ill. puccolános aktivitás mellett az a cementkiegészítő anyag tekinthető értékesebbnek, mely legkisebb mértékben növeli a cement vízigényét.

A „szűk” szemcseméret-eloszlású, viszonylag „durva” pernye cementhez történő adagolásakor a cement egyenletességi tényezője ( $n$ ) és finomsági mérőszáma ( $\bar{x}$ ) is növekszik, és ezzel egyidejűleg nő a cement vízigénye (5. ábra), ami kedvezőtlenül befolyásolja az ilyen cementből készült habarcsok, betonok bedolgozhatóságát és más tulajdonságait is.

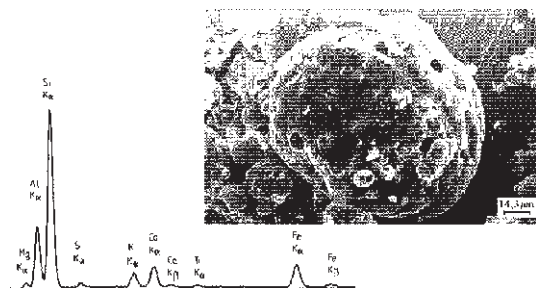


5. ábra. A cement egyenletességi tényezőjének ( $n$ ) és vízigényének ( $Wd$ ) változása a pernyetartalom függvényében

A  $\sim 600 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületű pernyeörlemény szemcseméret-eloszlása és frakció-összetétele kedvezőbb, puccolános aktivitása nagyobb.

## A finomórlés jelentősége

A pernye puccolános aktivitása finomórléssel növelhető. A finomórlés hatását szemléletesen a pernyerészecskék

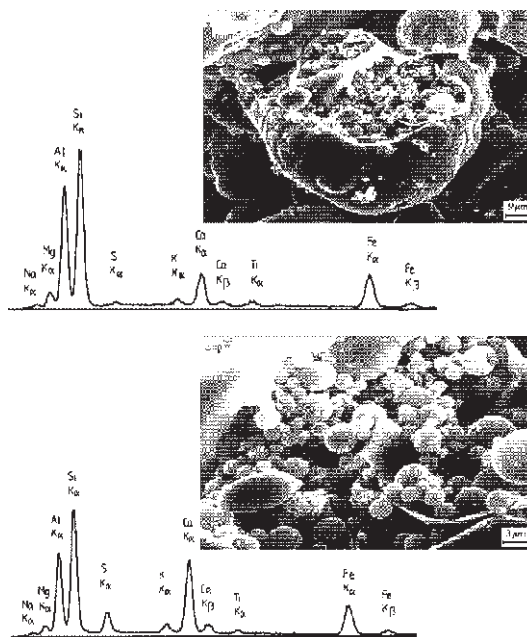


6. ábra. Az eredeti visontai pernyeminta röntgenspektruma

morfológiájában bekövetkező változásokkal lehet illusztrálni (6. ábra).

A 6. ábrán egy jellegzetes morfológiájú, azaz gömb alakú, üveges burokkal bevont, kb.  $126 \mu\text{m}$ -es pernyerészecske a hozzá tartozó – energiadisziperz mikroszondával felvett – röntgenspektrummal látható. Ezen „üveges” felületen zajlik le tulajdonképpen – méghozzá igen lassan – a „puccolános reakció” a cement hidratációja során keletkezett hidratációs termékek, elsősorban kalcium-hidroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , és a pernye „aktív anyagai” között. Irodalmi adatok szerint az ilyen nagyméretű, tömör pernyerészecskék 10 évig szilárdult betonban is csak  $2 \mu\text{m}$  mélységig reagálnak.

A 7a ábra egy „húsvétitójás-kosárhoz hasonló” morfológiájú, nagyméretű (kb.  $80 \mu\text{m}$ ) pernyerészecskét mutat, mely



7a és 7b ábra

Eredeti oroszlányi pernyeminta röntgenspektruma

„kosáron” belül kisméretű ( $1-3 \mu\text{m}$ ) pernyerészecskék láthatók.

A 7b ábra ezeket a „gömb alakú” kis részecskéket mutatja nagyobb nagyítással. A röntgenspektrum szerint ezek a részecskék jelentős mennyiségű „üveges fázist”, azaz reakcióképes  $\text{SiO}_2$ -t és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmaznak. Nem szorul különösebb bizonyításra az, hogy ha ezeket a finom részecskéket – melyek egyébként egyáltalán nem, vagy csak részben vesznek részt puccolános reakcióban – finomórléssel „felszabadítjuk”, akkor ezzel a „reakcióképes felületet” növelve mintegy növeljük a puccolános reakcióban részt vevő „üvegfázis” hányadát, más szóval növeljük a pernye puccolános aktivitását.

A pernye őrlése vonatkozásában korábban az volt a véleményünk, hogy elegendő, ha rövid őrléssel a részecskék felületén lévő „üveges bevonatot” megtörjük, „megkoptatjuk”. Ezt a műveletet felületi aktiválásnak is neveztük. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy ahhoz, hogy a pernye

puccolános, ill. hidraulikus potenciálját feltárjuk, nem elegendő a pernyerészecskét csak felületileg „megkoptatni”, hanem szükséges a pernyerészecskét szétörölni, annak méretét lecsökkenteni, más szóval a pernyét finomra kell megörölni.

A nagy finomságú pernyeörlemények nemcsak nagyobb puccolános aktivitással rendelkeznek, hanem a benne lévő „kisméretű részecskék” a cementpépben, ill. a megszilárdult cementkőben a „mikrofiller”, „térkitöltő” szerepet is betöltik. Ily módon a pernyében lévő „inert komponensek” is használhatóak.

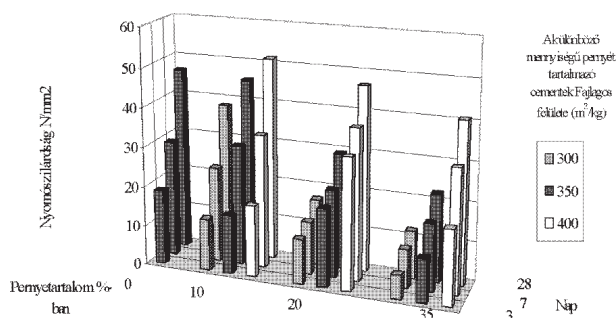
Fenti megállapításoknak fontos *gyakorlati jelentősége* van: ugyanis a pernye puccolános aktivitását alapvetően befolyásoló „üvegfázis”, ill. „reakcióképes” komponensek tartalma adott, ezt a pernye felhasználói közvetlenül nem tudják befolyásolni. Ugyanakkor az őrléssel, azaz a pernye finomságának növelésével, a szemcseméret-eloszlásának kedvező irányban történő megváltoztatásával *befolyásolni lehet* a puccolános aktivitását, végső soron a pernyeadagolással készült cementek *vízigényét és más alkalmazástechnikai tulajdonságait*.

Erre vonatkozóan az alábbiakban konkrét példák láthatók:

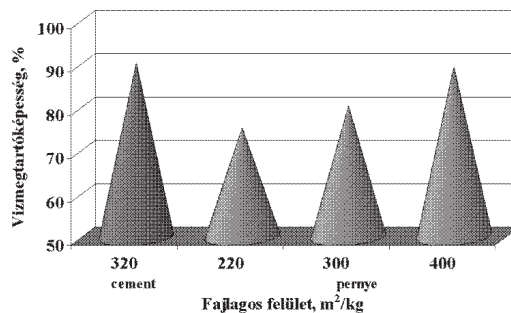
- A pernye adagolása, ill. mennyiségének növelése a cementek kezdőszilárdságát kedvezőtlenül befolyásolja. A későbbi, azaz 28 napos stb. szilárdság már kedvezőbben alakult, ami azzal van összefüggésben, hogy a pernyék puccolános aktivitása nem nagy, és a cement szilárdulásának csak későbbi szakaszában jelentkezik. Figyelembe kell venni, hogy a pernyetartalmú cementek szilárdulásának kezdeti szakaszában a pernye gyakorlatilag „inert” anyagként viselkedik, így a cement kezdeti szilárdságát alapvetően a *klinkerhányad finomsága* határozza meg.

A szilárdulási folyamat gyorsítása, ill. a szilárdság növelése érdekében tehát a pernyetartalmú cementek őrlési finomságát – mégpedig a klinker- és pernyehányadnak egyaránt – jelentősen meg kell növelni, azaz a pernyetartalmú cementeket jelentősen nagyobb finomságra kell őrlölni, mint az adalékmentes cementeket (8. ábra).

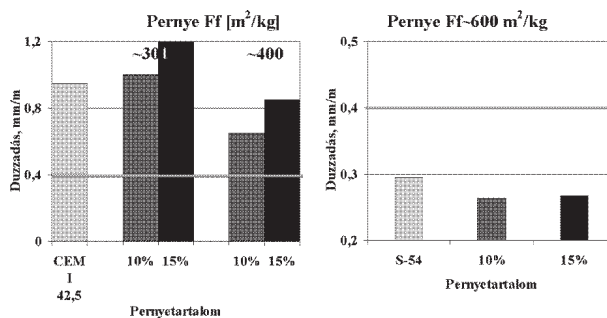
- A pernye őrlési finomságának növelésével csökkenthető a „durva” pernyének a cement *vízmeztartó képességére gyakorolt* kedvezőtlen hatása (9. ábra).
- A pernye őrlési finomságának növelésével, ill. igen nagy finomságú pernye adagolásával csökkenthető a cementek szulfátduzzadása, ill. *fokozott szulfátállóságú cementek* állíthatók elő. Ilyenkor a puccolános hatás mellett érvényesül a már említett „mikrofiller” hatás is, mely abban nyilvánul meg, hogy a kisméretű pernyerészecskék a cementkő pó-



8. ábra. A cement nyomószilárdságának változása a pernyetartalom és a cementfinomság függvényében (együttörlés)



9. ábra. 20% különböző finomságú pernyét tartalmazó cementek vízmeztartó képessége



10. ábra. Különböző finomságú pernyék hatása a cementek szulfátduzzadására 28 napos korban

rusait eltömve tömörebb szövetszerkezet kialakulását eredményezik, és ezáltal csökkentik az ionok penetrációját (10. ábra).

- A finom pernye felhasználásával – jó vízmeztartó képességgel és tapadószilárdsággal, fokozott korrózióállósággal, csökkentett repedésérzékenységgel rendelkező – speciális célokat szolgáló cement- vagy mészhidrátalapú termékek (habarcsok, masszák stb.) állíthatók elő.

***Kellemes karácsonyi ünnepeket  
és sikerekben gazdag új évet kívánunk!***