

# Vörösiszap-maradékanyag építőipari felhasználása

Utilization of treated red mud in construction industry

Grossmann Erika<sup>a</sup>, Kopecskó Katalin<sup>b</sup>, Török Mátyás<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., junior kutató, erika.grossmann@bayzoltan.hu

<sup>b</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, egyetemi docens, kopecsko.katalin@emk.bme.hu

<sup>c</sup>Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., osztályvezető, matyas.torok@bayzoltan.hu

## Kulcsszavak

másodlagos nyersanyag,  
vörösiszap,  
cementkiegészítő anyag,  
hidraulikus aktivitás,  
meddő iszap

## Keywords

secondary raw materials,  
red mud, supplementary  
cementitious material,  
hydraulic activity,  
treated red mud

## Absztrakt

A másodlagos nyersanyagok felhasználása napjaink egyik fő kutatási iránya. A vörösiszappból, a benne található értékes komponensek kinyerését követően, hulladék keletkezik. Kutatásunkban a kezelt vörösiszap építőipari alkalmazhatóságát tanulmányoztuk: a visszamaradó meddő iszap másodlagos nyersanyagként történő alkalmazásának lehetőségét cementkötésű anyagokban. Vizsgálataink alapján a kezelt vörösiszap cementkiegészítő anyagként használható, mert hidraulikusan aktív; továbbá előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy a cement hidratációs hőfejlődését jelentősen csökkenti, amely fontos szempont, pl. tömegbetonban történő alkalmazás esetében.

## Abstract

One of the main research directions nowadays is the use of secondary raw materials. After extracting the valuable components contained in the red mud, waste is generated. In our research, we studied the applicability of the treated red mud in the construction industry: the possibility of using the residual red mud as a secondary raw material in cement-bound materials. Based on our tests, the treated red mud can be used as a supplementary cementitious material because it is hydraulically active, and one of its beneficial properties is that it significantly reduces the heat of hydration in cementitious material, which is an important aspect e.g. in the case of application in mass concrete.

## 1. Bevezetés

Napjaink egyik fő ipari kutatási kihívása a másodlagos nyersanyagok felhasználása. Rengeteg olyan hulladék keletkezik, amelyekből értékes anyagok nyerhetők ki és forgathatók vissza további ipari felhasználásra; ilyen a vörösiszap is. Az építőipar egyik leggyakrabban használt alapanyaga a betontechnológiában alkalmazott cement. Tulajdonságai számos cement kiegészítő anyaggal befolyásolhatók, módosíthatók; ezek hatása elsősorban puccolános aktivitásuknak köszönhető. A kutatás során a vörösiszap kezelése után visszamaradó meddő iszap (treated red mud, TRM) építőipari felhasználhatóságát vizsgáltuk. Ehhez megvizsgáltuk a TRM cementkiegészítő anyagként történő alkalmazásának lehetőségét, amelyhez többek között meghatároztuk a meddő iszap hidraulikus aktivitását. A vizsgálati eredmények alapján a kezelt vörösiszap cementkötésű anyagokban másodlagos nyersanyagként történő alkalmazásának lehetőségét igazoltuk.

## 2. A vörösiszapról

A fémipari alapanyagok közül az alumínium az egyik legszélesebb körben alkalmazott fém (járműipar, csomagolóipar, építőipar, elektronika, háztartás stb.), melyet timföldből nyernek ki, leggyakrabban az ún. Bayer-eljárással [1]. A timföldgyártás melléktermékeként nagy mennyiségű vörösiszap keletkezik (átlagosan egy tonna timföld előállítása egy - másfél tonna hulladék vörösiszappal jár) [2], ami erős lúgossága és kis szemcsemérete miatt veszélyes az élővilágra és a környezetre. Sajnálatos hazai példa erre a 2010. október 4-i katasztrófa, amikor is Ajkán átszakadt a vörösiszap-tározó gát [2-3]. A teljes vörösiszap-mennyiség gazdaságos ipari feldolgozása és kiaknázása jelenleg még nem megoldott, ezért az erre a célra létesített zagy-tározókban tárolják.

A vörösiszapok összetétele elsősorban a bauxitok összetételének és az előállítási módnak a függvénye. A vörösiszapban megtalálhatók mind a bauxit feltáratlan

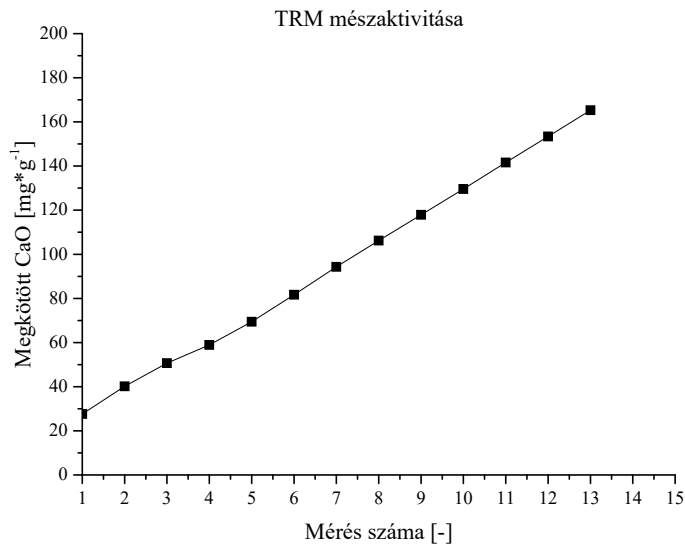
ásványos összetevői (vas- és titán-oxidok), mind a nátrium-aluminát oldat és a bauxitban előforduló egyes ásványok reakciójának kristályos termékei (nátrium- és kalcium-alumínium-hidroszilikátok stb.), ezen kívül amorf fázisok is. A vörösiszapban koncentrálódik a titán-dioxid és nagy jelentősége van a ritkafém tartalomnak is.

A Bay Zoltán Kutatóintézet egy korábbi projektje során olyan technológiát fejlesztett, amely az Ajkán található vörösiszap-tározóban lerakott zagy hasznosítására irányult. Céljuk a vörösiszap vastartalmának csökkentése volt, és az elért eredmények alapján a projekt folytatásaként egyéb értékes komponensek kinyerésére fókuszáló kutatás zajlik. Az ennek során keletkező, nagy mennyiségű meddő iszap, mint technológiai hulladék hasznosítása is szerepel a projekt célkitűzései között. A meddő iszap építőipari kötőanyagként történő hasznosítását célzó kutatást a BME Építőmérnöki Karán végeztük, amelynek eredményeképpen egy vegyész mérnöki MSc diplomamunka is született.

## 3. A meddő iszap hidraulikus aktivitásának vizsgálata

A cementhelyettesítő anyagok aktivitásának meghatározására számos módszer terjedt el, többek között a puccolánosság vizsgálatára szolgáló Frattini-teszt [4] és a hidraulikus aktivitás vizsgálata mészfelvétellel [5]. A puccolánok olyan természetes vagy mesterséges látens hidraulikus anyagok, amelyek kalcium-hidroxiddal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , portlandittal) reagálnak és a betonban kristályfázisokat hoznak létre. Betonokban és habarcsokban történő alkalmazásuk előnyös, mert a cement kötések a klinker részecskék közti pórusterben helyezkedik el a kalcium-hidroxid (portlandit), ami a hidratált cementő 20-25 tömeg%-a (továbbiakban m%). A puccolánok hozzájárulnak a betonok szilárdságának és korrózióval szembeni ellenállásának növeléséhez azáltal, hogy kitöltik a pórustereket és megkötik a portlanditot, továbbá csökkentik a víz-cement tényezőt.

A hidraulikus aktivitás meghatározása egy titráláson alapuló módszer, amelynek alapja az MSZ 4706-2 szabvány [5]. Segítségével meghatározható a vizsgált cementkiegészítő anyag mészkötése (puccolánossága). A szabványban leírtak alapján egy anyag akkor tekinthető hidraulikusan aktívnak, ha „a természetes cementkiegészítő anyag mészkötése 30 nap alatt legalább 60 mg/g”. Az általunk tanulmányozott kezelt vörösiszap hidraulikus aktivitás vizsgálatának eredménye az 1. ábrán látható. Megállapíthatjuk, hogy a meddő iszap (TRM) mészkötési aktivitása a 26. napon (a 13. mérést követően) is már 165 mg/g fölött volt, így hidraulikusan aktívnak tekinthető.



1. ábra: Hidraulikus aktivitás vizsgálat eredménye

#### 4. A meddő iszap cementkiegészítő anyagként történő alkalmazásának vizsgálata

Az előállított meddő iszap építőipari felhasználhatóságát az NVKP\_16-1-2016-0019 kutatás kémiai ellenállóképességi vizsgálataiban alkalmazott két cementtípussal végeztük el kísérleteinket [6].

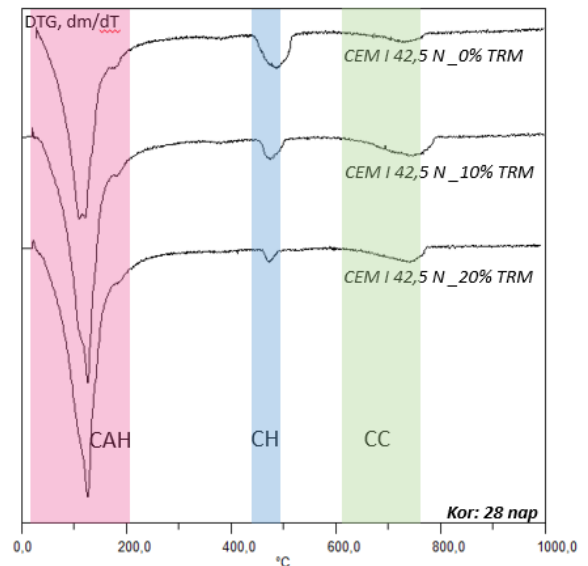
Az alkalmazott cementtípusok:

- CEM I 42,5 N-SR0 szulfátálló portlandcement: Fő alkotórésze a szulfátálló portlandklinker; ezen kívül maximum 5% mellékalkotórészt és kötőanyagot tartalmazó alkaliszegény cement. Tulajdonságai: nagy szulfátállóság, jó kezdő- és végszilárdság, képlékenyítő-, és folyósító adalékszerekkel együtt alkalmazható, közepes hőfejlesztés. Felhasználható előregyártott vasbeton és feszített betonszerkezetek, agresszív körülményeknek kitett (szulfátok és más agresszív vegyi anyagok) beton és vasbetonszerkezetek, vízzáró betonok, speciális ragasztók, vakolatok, habarcsok esetén.
- CEM I 52,5 R rapid portlandcement: Fő alkotórésze a portlandklinker; ezen kívül maximum 5% mellékalkotórészt és kötőanyagot tartalmazó cement. Tulajdonságai: jó kezdő- és végszilárdság, gyors szilárdulás, nagy fajlagos felület, jelentős hőfejlődés, jó gőzölhetőség, folyósító adalékszerekkel együtt alkalmazható. Felhasználható nagyszilárdságú

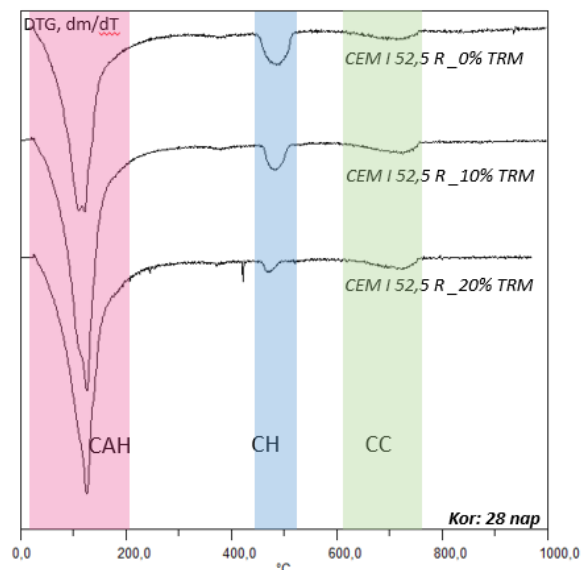
normál-, és különleges betonok, előregyártott vasbeton és feszített betonszerkezetek, pórusbetonok, betontermékek (térfalok, burkoló lapok és betoncserepek), cement alapú ragasztók esetén.

A meddő iszap cementkiegészítő anyagként történő alkalmazásának tanulmányozása során fázisanalitikai (termoanalitikai és röntgendiffrakciós), valamint izoterm kalorimetriás vizsgálatokat végeztünk. A fázisanalitikai vizsgálatokhoz a két különböző portlandcementtel és 0, 10 és 20% meddő iszap adagolásával készítettünk pépmintákat. A cement-meddő iszap adagolásokat a kalorimetriás vizsgálatokhoz készített minták esetében az 1. táblázatban láthatók. A minták készítésekor a víz/cement (v/c), illetve víz/kötőanyag tényező 0,5 volt.

A hidratáció követésére öt különböző (1, 2, 3, 7 és 28 nap) korban végeztünk vizsgálatokat.



2. ábra: DTG görbék, CEM I 42,5 N-SR0 cement és meddő iszap 0, 10 és 20 m% adagolással



3. ábra: DTG görbék, CEM I 52,5 R cement és meddő iszap 0, 10 és 20 m% adagolással

### 4.1 Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitikai vizsgálatokat Derivatograph Q 1500-D készülékkel végeztük. A 2. és 3. ábrán a két cementtípus és a meddő iszap 0, 10 és 20 m% adagolásával készített, 28 napos korú minták DTG (derivált termogravimetriai) görbéit láthatjuk. A DTG görbéken látható csúcsok a dehidratációs és termikus disszociációhoz köthető, tömegváltozással járó reakciókhoz köthetők.

A 4. ábrán látható a cementhidratáció egyik legfontosabb jellemzőjének, a kalcium-hidroxid fejlődésnek a változása a minta korával, 28 napos korig mérve. A 4.a és 4.c ábrán a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hőbomlásából származó víz mennyiségét, a termogravimetriai (TG) tömegveszteségeket  $\Delta m_{\text{TG}}$ , tehát az eltávozott víz mennyiségét ábrázoltuk, míg a 4.b és 4.d ábrákon az ezen tömegveszteségekből számolt kalcium-hidroxid tartalmak kerültek ábrázolásra (sztöchiometriai szorzófaktor: 4,12).

Az eredményekből megállapíthatjuk, hogy mindkét cementtípus esetében a 10 m% meddőiszap adagolás a kalcium-hidroxid nagyobb mértékű fogyását idézte elő, mint amilyen mértékű portlandit tartalom csökkenés a hígítási jelenséggel magyarázható: tehát nem 10 m%-kal csökkent a portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) mennyisége, hanem annál nagyobb mértékben. Ez azt jelenti, hogy a meddőiszap puccolánosan reagált a kalcium-hidroxiddal, ami annak a további fogyását idézi elő. Ezt az állítást támasztja alá a mésztelítési vizsgálat eredménye is (az anyag hidraulikusan aktív).

A további 10 m% (azaz összesen 20 m%) meddőiszap adagolás nem csökkenti arányosan a kalcium-hidroxid mennyiségét.

Ennek oka általában az, hogy a cementkiegészítő anyagok nagyobb mennyisége a finom részecskék aggregálódása miatt már nehezebben diszpergálható a cementpépben, így a nagyobb mennyiségű cementkiegészítő anyag részben inert töltőanyagként viselkedett a vizsgált korokban.

### 4.2 Röntgendiffrakciós vizsgálatok

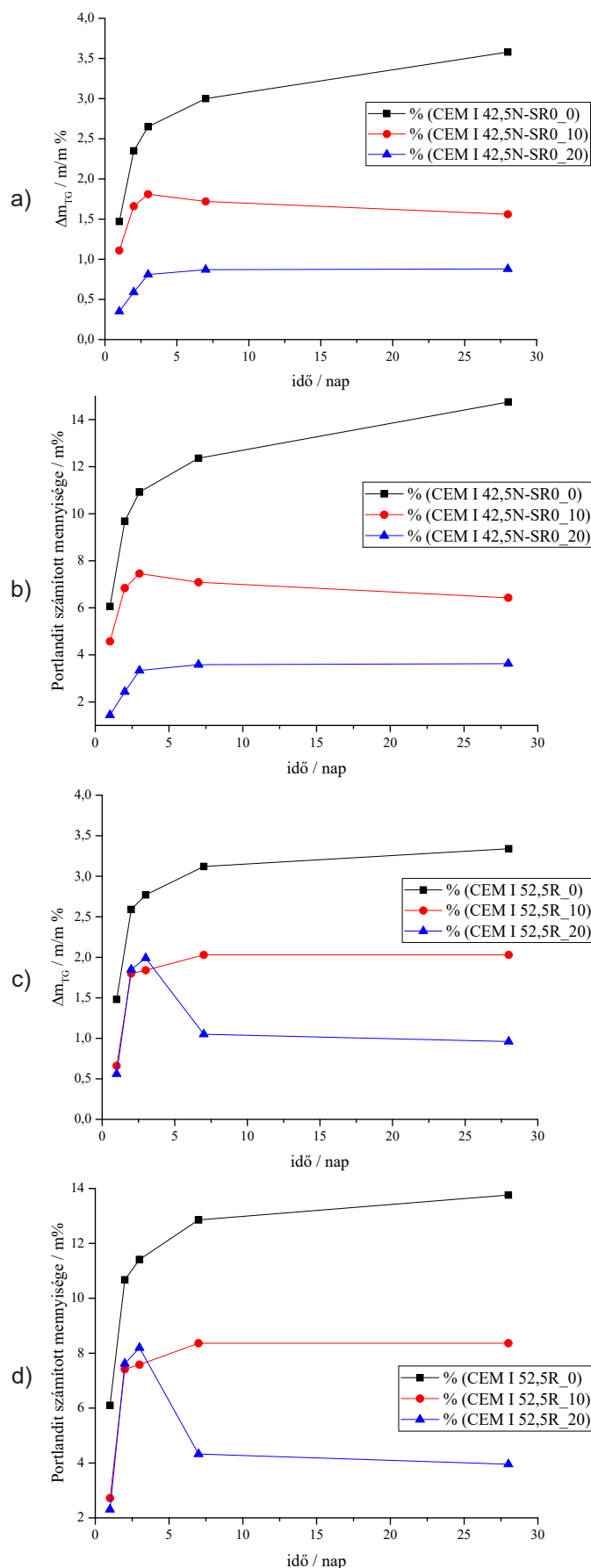
Az 5. és 6. ábrán láthatók a két különböző cementtípussal és a 0, 10 és 20 m% meddőiszap adagolással, 0,5 víz-kötőanyag tényezővel készített cementpép minták röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei. A röntgendiffrakciós mérések 28 napos korban készültek PANanalytical Xpert Pro MPD XRD röntgen-pordiffraktométerrel, X'celerator detektorral.

Mindkét vizsgálati sorozat esetében a felismerhető fázisok a kalcium-hidroxid (portlandit), az ettringit, a kalcium-aluminát-szilikát hidrátok (CASH), kalcium-karbonát, valamint a még hidratálatlan klinkerásványok.

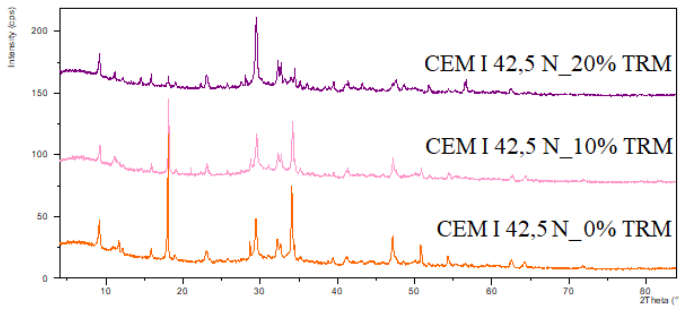
Hasonlóan a termoanalitikai mérési eredményekhez, a portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) jellemző csúcsának ( $2\theta=18,04^\circ$ ) csökkenő intenzitása látható a növekvő meddőiszap adagolás függvényében.

### 4.3 Kalorimetriás vizsgálatok

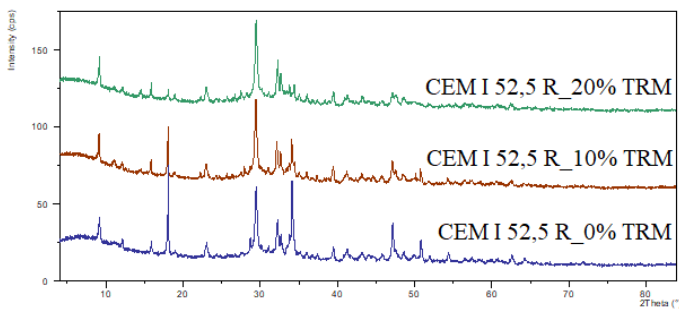
A cementek hidratációs folyamatára több tényező is hatással van, többek között a víz-cement tényező és a



4. ábra: A minták TG tömegveszteségei, valamint az azokból számított portlandit tartalom



5. ábra: Röntgendiffrakciós vizsgálat eredménye, 28 napos korban, CEM I 42,5 N-SR0 cement és meddő iszap 0, 10 és 20m% adagolással



6. ábra: Röntgendiffrakciós vizsgálat eredménye, 28 napos korban, CEM I 52,5 R cement és meddő iszap 0, 10 és 20m% adagolással

hőmérséklet. A méréshez alkalmazott izoterm kaloriméter esetén állandónak tekinthető a környezet hőmérséklete, így a hidratációs folyamat során termelődő hőt tudjuk detektálni.

A vizsgálatokat 3 csatornás TAM Air Isothermal Calorimeter eszközzel végeztük. A mért értékek az 1. táblázatban láthatók. A táblázatban a cement jele alatt a meddőiszap adagolás (pl. TRM-5) látható m%-ban.

1. táblázat: A vizsgált cementek és meddő iszap keverékének hőfejlődés adatai

CEM I 42,5 N-SR0 cement		CEM I 52,5 R cement	
Minta neve	Hőfelszabadulás 65 h alatt [kJ]	Minta neve	Hőfelszabadulás 65 h alatt [kJ]
CEMI-S-100	1,471	CEMI-R-100	1,517
CEMI-S-95 TRM-5	1,092	CEMI-R-95 TRM-5	1,281
CEMI-S-90 TRM-10	0,848	CEMI-R-90 TRM-10	1,032
CEMI-S-85 TRM-15	0,755	CEMI-R-85 TRM-15	0,829
CEMI-S-83 TRM-17	0,733	CEMI-R-80 TRM-20	0,725
CEMI-S-80 TRM-20	0,679	CEMI-R-76 TRM-24	0,657
CEMI-S-70 TRM-30	0,466	CEMI-R-70 TRM-30	0,361

A mérések során kapott hidratációs hőértékek összehasonlíthatósága érdekében kiszámoltuk az elméleti hidratációs hőfejlődést, amikor teljesen inert cementkiegészítő anyag alkalmazását feltételezzük, adott tömeg%-os cement helyettesítések esetén. Ennek módja, hogy a kiegészítőanyag-mentes tiszta cement hidratációs hőjét 100%-nak tekintjük, és pl. a 10%-os helyettesítés esetén az előbb megállapított hőfejlődés 90%-át vesszük, és így tovább. Ennek értékei a 2-3. táblázatokban láthatók.

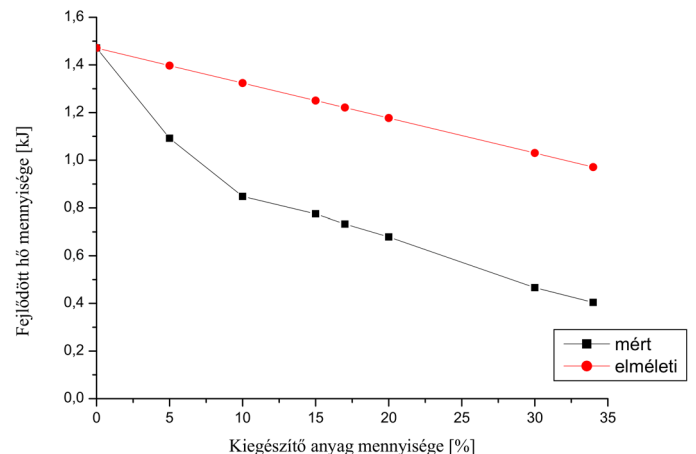
2. táblázat: A CEM I 42,5 N-SR0 számolt hidratációs hőmennyiség adott tömegű cementre

Cement mennyisége [g]	Számolt felszabadult hőmennyiség [kJ]
10,0	1,471
9,5	1,397
9,0	1,324
8,5	1,25
8,3	1,221
8,0	1,177
7,0	1,03
6,6	0,971
6,0	0,883

3. táblázat: A CEM I 52,5 R számolt hidratációs hőmennyiség adott tömegű cementre

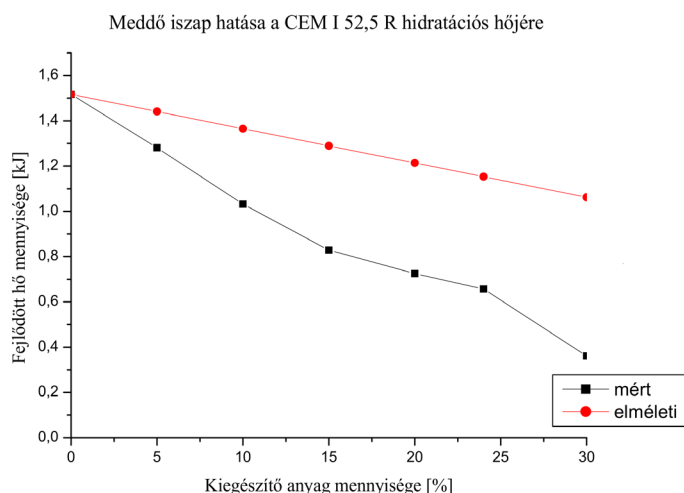
Cement mennyisége [g]	Számolt felszabadult hőmennyiség [kJ]
10,0	1,517
9,5	1,441
9,0	1,365
8,5	1,289
8,0	1,214
7,6	1,153
7,0	1,062
6,0	0,91

Meddő iszap hatása a CEM I 42,5 N-SR0 hidratációs hőjére



7. ábra: A CEM I 42,5 N-SR0 hidratációs hőjére gyakorolt hatás a TRM mennyiségének függvényében





8. ábra: A CEM I 52,5 R hidratációs hőjére gyakorolt hatás a TRM mennyiségének függvényében

Az adatok grafikus ábrázolása a 7-8. ábrákon láthatók. A diagramok elemzése alapján az a következtetés vonható le, hogy a számolt elméleti hőfejlődés értékeknél jóval nagyobb a meddőiszapnak a cement hidratációs hőfejlődésére kifejtett, a cement hidratációs hőfejlődését csökkentő hatása. Ez fontos szempont lehet tömegbetonok (pl. gátak, nukleáris létesítmények) esetében, ahol a hidratációs hőfejlesztés csökkentése nagy jelentőséggel bír.

## 5. Összefoglalás

A kutatás során megvizsgáltuk a vörösiszap kezelése után visszamaradó nagy mennyiségű meddő iszap, mint technológiai hulladék építőipari alkalmazhatóságát. Ehhez meghatároztuk a meddő iszap hidraulikus aktivitását és további analitikai módszerekkel (izoterm kalorimetriával, termoanalitikával és röntgendiffrakciós fázisanalízissel) a cementkiegészítő anyagként történő alkalmazhatóságát. A cementpép minták elkészítéséhez két eltérő típusú portland cementet és változó meddő iszap adagolást alkalmaztunk, 0,5 víz-kötőanyag tényezővel.

A meddő iszap a mézlekötési vizsgálat alapján hidraulikusan aktív, mivel a mérés 26. napján is már 165 mg/g fölötti aktivitással rendelkezett.

A fázisanalitikai vizsgálati eredményekből megállapíthatjuk, hogy mindkét cementtípus esetében a 10 m% meddő iszap adagolás kalcium-hidroxid nagyobb mértékű fogyását idézte elő, mint ami a hígítási jelenséggel magyarázható: ezekben a mintákban nem

10 m%-kal csökkent a portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) mennyisége, hanem annál nagyobb mértékben. Ez azt jelenti, hogy a

meddő iszap puccolánosan reagál a kalcium-hidroxiddal, ami annak a fogyását idézi elő. Ezt támasztja alá a mézselítési vizsgálat eredménye is (az anyag hidraulikusan aktív). Hasonló jelenség figyelhető meg metakaolin cementkiegészítő anyag alkalmazásánál is, ami miatt a cementkiegészítő anyagok optimális adagolását általában meghatározzák (ez metakaolin esetében 10-15 m%) és szabványban szabályozzák.

Az izoterm kalorimetriás összehasonlító vizsgálatok alapján a meddő iszap adagolása mindkét cement típus esetében az inert helyettesítő anyaggal kevert cement elméleti hidratációs hő csökkentésénél nagyobb mértékű.

## Köszönetnyilvánítás

A Szerzők köszönetet mondanak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak a „Nemzeti versenyképességi és kiválósági program” keretén belül, az NVKP-16-1-2016-0019 pályázaton keresztül kapott kutatási támogatásért!

## Irodalomjegyzék

- [1] Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C.: The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, pp. 359-374. ISSN 0927-7757
- [2] Bánvölgyi G.G.: The Failure of the Embankment of the Red Mud Reservoir at Ajka (Hungary), *Proceedings of the 36th International ICOSBA Conference*, 2018, pp. 387-400.
- [3] Kopecskó K.: 10 év távlatában: vörösiszap katasztrófa Kolontáron. In the perspective of 10 years: red mud disaster in Kolontár; XXIV. Nemzetközi Építéstudományi Online Konferencia – ÉPKO, 2020, pp. 62-70. ISSN 2734-4525
- [4] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C. R.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 2
- [5] MSZ 4706-2:1998 Cement kiegészítő anyagok. Természetes puccolánok
- [6] NVKP\_16-1-2016-0019 (2020) Nemzeti Versenyképességi és Kiválósági Program, B alprogram: Anyagtudományi, technológiai nemzeti program – Fokozott ellenálló képességű (kémiai korrózióan fokozottan ellenálló, tűzálló és fagyálló) beton termékek anyagtudományi, kísérleti kifejlesztése. Projektbeszámoló. Szerkesztők: Balázs, Gy; S. Nehme; Lublós, É; Kopecskó K. és Hlavicka V. ISBN 978-963-421-843-2.  
[https://em.bme.hu/sites/default/files/page/NVKP\\_16-1-2016-0019%20projekt%C3%A1r%C3%B3%20kiadv%C3%A1ny%20FINAL%20web%20HIRES.pdf](https://em.bme.hu/sites/default/files/page/NVKP_16-1-2016-0019%20projekt%C3%A1r%C3%B3%20kiadv%C3%A1ny%20FINAL%20web%20HIRES.pdf) (Letöltés időpontja: 2022.12.05.)