

# Új vizsgálóberendezés duzzadó agyagásvány-tartalom meghatározására a Colas Északkő Kft. Központi Laboratóriumában Tállyán

Ézsiás László<sup>1</sup>, Tompa Richárd<sup>2</sup>

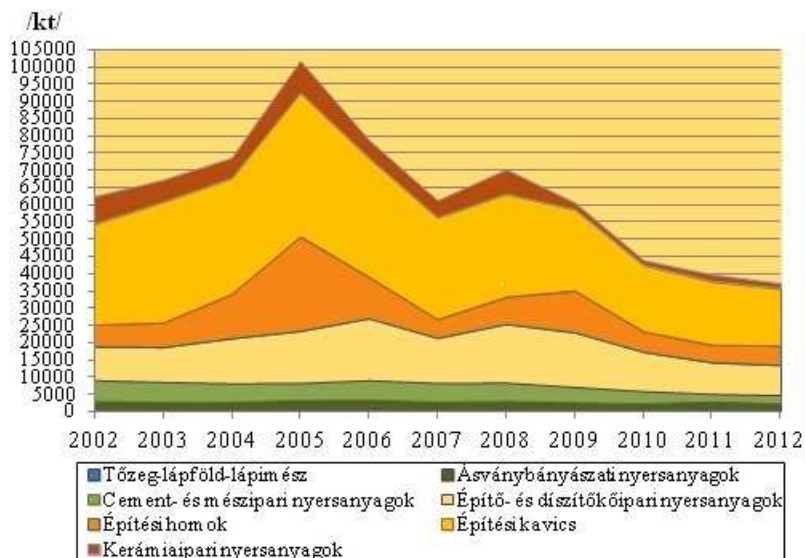
<sup>1</sup>okl. építőmérnök, minőségellenőrzési vezető, <sup>2</sup>okl. bánya- és geotechnikai mérnök, központi laborvezető/tudományos segédmunkatárs

<sup>1,2</sup>Colas Északkő Bányászati Kft.

<sup>2</sup>MTA-ME Műszaki Földtudományi Kutatócsoport

## 1. Az útépitési alapanyagok bányászatáról

A nemfémes ásványi nyersanyagok bányászata képviseli Magyarországon a teljes bányászati termelés nagyobbik szeletét, amelynek aránya a rendszerváltás óta folyamatosan növekszik. A 2000-es évek közepén „csúcsra járatott” termelés az elmúlt időszakban, a pénzügyi válságnak köszönhetően, erősen visszaesett. A 2005. évi 100 millió tonnát is meghaladó termelés 2012-re 40 millió tonna alá csökkent. Ebből az építő- és díszítőköi ipari nyersanyagok termelése meghaladja a 8 millió tonnát (1. ábra). Ezen kategóriába sorolhatók az útépitési alapanyagok, aggregátumok is.



1. ábra: Magyarország nemfémes ásványi nyersanyagainak kumulált termelése [1]

Az útépitési célú felhasználásra gyártott kőanyagokkal szemben a követelmények az elmúlt időszakban jelentősen megváltoztak az új európai termékszabványok bevezetésével. Ez különösen igaz az aszfaltkeverékek követelményeire. Az útépitésben használatos technológiák speciális igényeket támasztanak az alkalmazott kőzetekkel szemben. A szemeloszlás, lemezesség, kőzetfizika (Los Angeles aprózódás, magnézium szulfátos kristályosítás) mellett egyik ilyen „speciális” igény a metilénkék - duzzadó agyagásvány tartalom - vizsgálat, illetve annak értékének meghatározása.

## 2. Szabályozás, szabványok

Az MSZ EN 13043 „Kőanyaghalmozok (adalékanyagok) utak, repülőterek és más közforgalmú területek aszfaltkeverékeihez és felületi bevonataihoz” című szabvány 2003-as kiadásában előírást találunk arra, amennyiben szükséges a vizsgálata, az „ártalmas finomszemek” vizsgálatát illetően. A 2013-as változatban kisebb módosítást is tapasztalhatunk a besorolások terén (1. táblázat).

Itt leegyszerűsítve a duzzadó agyagásvány tartalmat ellenőrizzük. A metilénkék érték szerinti besorolás akkor szükséges, ha az aggregátum finomrész-tartalma 3–10% közé esik. Ezt többféleképp megtehetnénk, mint például derivatográfval vagy akár kézi XRF készülékkel is, amelyekkel a montmorillonit, illit, kaolinit, stb. tartalom százalékos mennyisége kellő pontossággal meghatározható, de mivel ezt metilénkék értéként ( $MB_F$ ) kell megadni a szabványban található táblázat alapján, a vizsgálathoz kapcsolódó előírásokat az MSZ EN 933-9 „Kőanyaghalmozok geometriai tulajdonságainak vizsgálata 9. rész: A finomszemtartalom meghatározása. Metilénkék módszer” szabvány taglalja [7].

1. táblázat: Metilénkék osztályok az EN 13043 szabvány alapján [5]

13043:2003 (6. táblázat)		13043:2013 (27. táblázat)	
Megengedett metilénkék érték ( $MB_F$ ) szerinti osztályok			
$MB_F$ - érték (g/kg)	Osztály ( $MB_F$ )	$MB_F$ - érték (g/kg)	Osztály ( $MB_F$ )
-	$MB_{FNT}^*$	$\leq 7$	$MB_{F7}$
$\leq 10$	$MB_{F10}$	$\leq 10$	$MB_{F10}$
$\leq 25$	$MB_{F25}$	$\leq 25$	$MB_{F25}$
$> 25$	$MB_{F\text{ megadott}}$	$> 25$	$MB_{F\text{ megadott}}$
Nincs követelmény	$MB_{FNR}$	Nincs követelmény	$MB_{FNR}$

\* nincs vizsgálati követelmény

Napjainkban az útépitésben használatos, a duzzadó agyagásvány tartalomhoz kapcsolódó előírást, az e-ÚT 05.01.13 (ÚT 2-3.602:2008 útügyi műszaki előírás) „Kölisztek. Kőanyaghalmozok utak, repülőterek és más közforgalmú területek aszfaltkeverékeihez és felületi bevonataihoz” című kiadvány tartalmazza, amely annak értékét  $MB_{F10}$  értékben maximalizálja [2].

Ez a követelmény kizárólag az aszfaltkeverékbe kölisztként bekerülő termékek esetén igaz.

Az aszfaltkeverékek kővázaként szolgáló aggregátumokkal szemben, Magyarországon nincs előírt követelmény az  $MB$  vagy  $MB_F$  értékét illetően; kellő tapasztalat hiányában az megadandó értéként szerepel a szabályozásban. A magyarországi Colas csoport francia anyavállalatán keresztül viszont ismeretes, hogy a francia gyakorlatban kiemelt jelentősége van a vizsgálatnak, melyhez értelemszerűen alkalmazási határértéket is társítanak.

### 3. A metilénkék vizsgálati eljárás (MSZ EN 933-9 szabvány alapján)

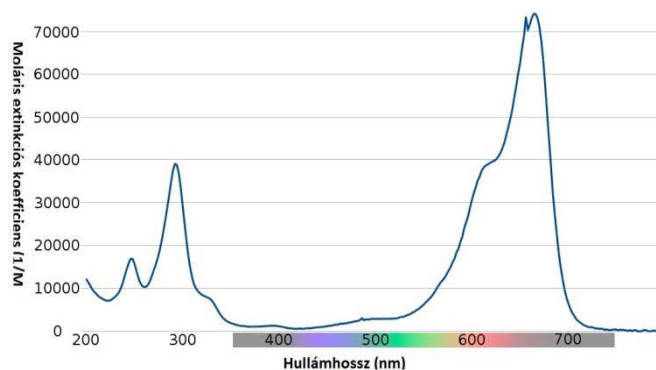
A módszer elve az, hogy a megfelelően előkészített vizsgálandó anyag szuszpenziójához folyamatosan metilénkék oldatot adagolunk és az agyagásványok adszorpcióját az adagolás során, szűrőpapíron ellenőrizzük, hogy kimutassuk a szabad festék jelenlétét. Amint erről meggyőződünk a megfelelő számítási módszerrel megkapjuk a metilénkék értéket ( $MB$ ,  $MB_F$ ), ami az adszorbeált festék grammnyi mennyisége vizsgált frakció 1kg-jára vonatkoztatva.

A használt eszközök tetemes mennyisége (büretta, szűrőpapír, üvegbot, keverőszerkezet, mérleg, stopperóra, vizsgálószita, főzőpohár üveglombik, szárítószekrény, hőmérő, spatula, exszikkátor), a keverési sebesség beállítása, a vizsgálat idejének és a festék mennyiség folyamatos dokumentálása és a csöppentés a vizsgáló személy teljes időtartam alatti leterheltségét jelenti, amit a gépesítéssel megoldhatóvá lehetne tenni [4].

#### 3.1 A metilénkék

A metilénkék, gyógyászati készítményként (INN) metiltioninium-klorid, egy heterociklusos aromás kémiai vegyület,  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  molekuláris formában, amit kémiai és biológiai (orvosi) célokra is használnak. Szobahőmérsékleten szilárd, szagtalan, sötétzöld por, ami vízben oldva kék folyadékot hoz létre. Nem szabad összekeverni a hisztológiában használatos metilkékkel, vagy az „új metilénkéssel” esetleg a pH indikátor metilibolyával [3].

A metilénkék egy hatékony kationos festék, amelynek a fényelnyelő képessége 660-670nm közötti hullámhosszon maximális (2. ábra). Az elnyelődés pontossága számos egyéb faktor függvénye, mint a protonátadás, elnyelődés egyéb anyagokkal és a metakromázia – dimerek és magasabb rendű aggregátumok képződése a koncentráció és egyéb kölcsönhatásoktól függően [3].



2. ábra: A metilénkék abszorpciós spektruma [3][6]

Az agyagásvány tartalom (és egyéb biológiai, kémiai) vizsgálatához a 10 g/l-es koncentrációjú metilénkék oldatot is el kell készíteni. A szabvány megadja az elkészítés pontos módját is annak C mellékletében. Többször is megjegyzésre kerül, hogy a kész festékanyagot fénytől elzárva,  $\sim 20^\circ C$  hőmérsékleten, 28 napig tárolhatjuk.

A vizsgálat megkezdése előtt a bürettát feltöltjük a festékanyaggal, a maradékot pedig elzárjuk a fénytől [4].

### 3.2 A minta előkészítése

A szabvány 2000. évi, a 2009. évi, majd 2013-as kiegészítésének kiadása között minimális különbségek vannak. Magában a vizsgálati módszerben nem történtek változások.

Az MB érték vizsgálata esetén legalább 200g 0/2-es frakciójú anyag előkészítése (B melléklet), MB<sub>F</sub> esetén ebből 30g 0/0,125 frakciót veszünk górcső alá (A melléklet) (M<sub>1</sub>). A frakció leválasztását a megfelelő vizsgálószitával elvégezhetjük [4].

### 3.3 A szuszpenzió elkészítése

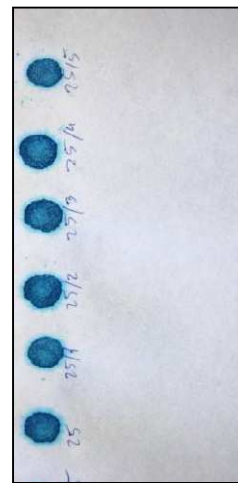
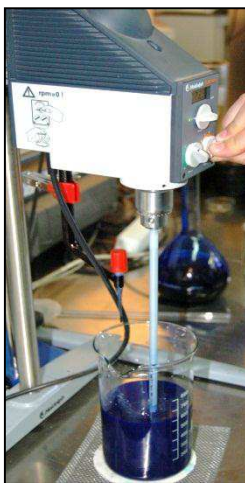
Főzőpohárba 500 ml  $\pm 1\%$  desztillált vagy ioncserélt vizet rakunk, majd hozzáadjuk a jól előkészített vizsgálati anyagot és elkeverjük. A keverőszerkezetet 600 1/min  $\pm 10\%$  fordulatszámra állítjuk, hogy a forgólapát a pohár aljától kb. 1 cm magasságban helyezkedik el.

Ha készen vagyunk, akkor a szuszpenziót a beállított fordulatszámon 5 percig keverjük, majd a vizsgálat további részében 400 1/min  $\pm 10\%$  fordulaton folytatjuk [4].

### 3.4 A foltvizsgálat

A 600 fordulaton való 5 percig tartó keverés után 5ml metilénkék oldatot adagolunk a főzőpohárba és a fordulatszámot lecsökkentjük 400 fordulatra. 1 perc után üvegpálcával csöppentünk a szűrőpapírra és az így képződő foltban elkülöníthető egy belső sötétkék és egy külső nedves zóna. A festett szuszpenzió cseppje olyan legyen, hogy a sötétkék zóna 8-12 mm átmérő közé essen (3. ábra).

Az percenkénti csöppentgetést mindaddig folytassuk folyamatosan adagolva a már említett 5ml festékanyagot, amíg a belső zóna körül egy világoskék, kb. 1 mm vastagságú, gyűrű alakul ki tartósan, jelezve, hogy az agyagásványok már nem képesek több metilénkéket felvenni.



3. ábra: „Hagyományos” metilénkék vizsgálat

A gyűrű megjelenése után még 5 percig, anélkül hogy további festéket adnánk hozzá, percenként egy-egy foltot teszünk, és ha a gyűrű továbbra is fennmarad, akkor végére értünk a vizsgálatnak.

Amennyiben ez nem következik be és a gyűrű 4 percen belül eltűnik, akkor még 5ml, ha csak az 5. percben, akkor csak 2ml festéket adagoljunk és természetesen folytassuk az eljárást mindaddig, míg a gyűrű 5 percen túl látható marad [4].

### ***3.5 Az adszorbeált festék mennyiségének meghatározása***

A vizsgálat befejeztével az összes felhasznált festékanyag térfogatát, ami az 5 percig megmaradó gyűrűhöz szükséges, ml-ben megadva jegyezzük fel ( $V_1$ ).

$$MB = \frac{V_1}{M_1} 10 \quad ,\text{illetve} \quad MB_F = \frac{V_1}{M_1} 10$$

$M_1$  - a vizsgálati anyag tömege grammban megadva

$V_1$  - a bejuttatott festékanyag térfogata milliliterben megadva [4]

## **4. A Colas Északkő Kft. Központi Laboratóriuma**

A Colas Északkő Bányászati Kft. Tállyai üzemében található központi labor fejlesztése a napjainkban aktuális alapanyaggyártás során fennálló minőségi kihívásokra jelent választ. A laborfejlesztés során nem csak a labor alapterülete növekszik, illetve 10 vizsgálatra NAT akkreditációs kérvény beadására került sor, hanem új eszközök beszerzése és munkába állítása is napirenden van.

### ***4.1 Laborfejlesztés és vizsgálatok***

Az új helyiséggel bővülő laborba, a régiék mellett, új vizsgálósziták és szitarázó, szárítószekrény, mérlegek beszerzése mellett a francia Controlab, a világ egyik legnagyobb, anyagtesztelő és vizsgáló eszközöket fejlesztő, gyártó és forgalmazó cégének egy új fejlesztése, a félautomata metilénkék vizsgálóberendezés került megvásárlásra az országban elsőként. Az eszközzel gyorsabbá, pontosabbá és objektívvé válik a duzzadó agyagásvány tartalom meghatározása.

A teszt során nemcsak annak jelentős időigénye alól szabadul fel a vizsgálatot végző személy, hanem kiküszöbölődnek az időmérés és a festékkoldat adagolása során fellépő hibák, valamint a meglehetősen szubjektív foltvizsgálat értékelése is egyértelművé válik.

### ***4.2 Metilénkék körvizsgálatokról***

A Colas Északkő Kft. vizsgálólaboratóriuma, több más állami és piaci laboratóriummal együtt (összesen 17 db), 2012-ben, körvizsgálatot végzett 3 db mintán,  $MB$  és  $MB_F$  értékeket mérve, valamint központilag biztosított (KTI) és saját szűrőpapírok segítségével.

A körvizsgálatokból megállapítható, hogy a használt szűrőpapírtól függetlenül az elvégzett vizsgálatok eredményei jelentősen szórnak, így mindenképpen üdvözlendő lenne egy közös, jelentősen kisebb szórású vizsgálati mód alkalmazása.

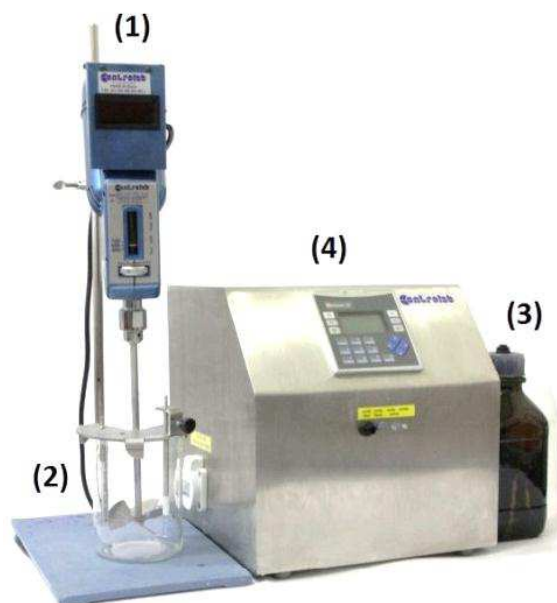
Bár hazánkban jellemzően még nem, de például Franciaországban az útépitési kőanyagokon, napi szinten végeznek ilyen vizsgálatokat azok beépítését megelőzően és az adatok alapján döntenek az adott ásványi anyag aszfaltipari alkalmazhatóságáról, illetve annak esetleges korlátairól.

#### 4.3 A vizsgálóeszköz rövid bemutatása

A laborfejlesztés égisze alatt beszerezett, Controlab által gyártott, félautomata metilénkék vizsgálóberendezés (T0054) az  $MB_F$  (és  $V_{BS}$ ) értékek mérésére alkalmas, természetesen az EN 933-9 (és a francia NF P94-068) szabvány alapján. A hagyományos vizsgálathoz hasonlóan itt is rendelkezésre áll egy keverő berendezés (1), főzőpohár (2) mintának és a desztillált víznek, egy –egy üveg a festékanyagnak és a flokkulánsnak (3) és természetesen maga a mérőberendezés (4), egy rozsdamentes acélborítású, kezelőpanellel ellátott, 220 V váltakozó feszültségen működő eszköz (4. ábra).

A gép méri az injektált metilénkék oldat mennyiségét az agyagok szaturációjáig, amit a spektrofotometria elve alapján ellenőriz. A teszt pontos és bármikor megismételhető és annak elindítása után a vizsgáló személy szabaddá válik, bármilyen más tevékenységet végezhet.

A laboráns a főzőpohárban összeállítja a vizsgálati mintából a szuszpenziót. Az eszközt bekapcsolva az elvégzi a mérőcella kalibrálását, majd amint azzal végzett, a tesztet is. A teszt elkészültével kijelzőn feltűnik a mért érték, majd elvégzi az optikai érzékelő felületen a tisztítási ciklust minden egyes teszt után. Ezen felül minden 20 vizsgálat után savas tisztítást végez a vízkőlerakódás meggátlására. A laboránsnak minden 100 ciklus (vagy 6 hónap) után csupán a szivattyú csövét kell lecserélnie [8].



4. ábra: Az összeállított vizsgálóberendezés [8]

#### **4.4A vizsgálat folyamata**

Az eszköz a főzőpohárban kevert vizsgálati mintához automatikusan adagolja a festékanyagot, illetve egy kis perisztaltikus szivattyú segítségével végzi a mintavételezést.

A minta ezután az koloriméterre kerül, ami megméri az oldat által elnyelt fény mennyiségét 660 nm hullámhosszon.

Amikor az agyagszemcsék telítődnek a metilénkék festékanyaggal, akkor méri a gép a legnagyobb fényelnyelést az adott hullámhosszon. Vagyis a foltvizsgálat helyett itt a fény mennyiségét elemezzük.

Ahogy a küszöbértéket eléri, még 2 vizsgálatot végez ugyanazon mennyiségű metilénkék jelenlétében. Ha az érték nem változik, akkor megkapjuk a végeredményt, amennyiben nem, akkor további metilénkék oldat adagolásával újabb elemzést végez, mint hogy a hagyományos vizsgálat esetében is [8].

### **5. Összefoglalás**

Látható, hogy az útépítésben, illetve annak előírásaiban történő változások minden fontos paraméter tekintetében jelentős hatással vannak az aggregátumok gyártóival. A Colas Északkő Kft. a jövő változó kihívásainak megfelelő próbál elébe menni a folyamatosan szigorodó utügyi előírásoknak, szabványoknak. Ehhez mindenképp szükséges egy megfelelően kialakított, gépesített laboratórium, ahol a kívánt vizsgálatok szakszerűen és gyorsan, pontosan elvégezhetők.

A jövőbe mutató lehet a kezdeményezés, hogy az egyébként nagy szórású metilénkék vizsgálatokat hasonló eszközökkel végezzék az ország minden részén megelőzve az ebből kialakuló problémákat.

### **Irodalom**

- [1] Ásványvagyon, Magyar Bányászati és Földtani Hivatal 2013. URL: <http://www.mbfh.hu/home/html/index.asp?msid=1&sid=0&hkl=72&lng=1> Letöltve: 2015.02.10.
- [2] e-ÚT 05.01.13 (ÚT 2-3.602:2008 utügyi műszaki előírás) Kőlisztek. Kőanyaghalmozok utak, repülőterek és más közforgalmú területek aszfaltkeverékeihez és felületi bevonataihoz. Magyar Utügyi Társaság, Budapest, 2008. 9 p.
- [3] Methylene blue URL: [http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue) Letöltve: 2015.02.10.
- [4] MSZ EN 933-9:2009+A1:2013 Kőanyaghalmozok geometriai tulajdonságainak vizsgálata 9. rész: A finomszemtartalom meghatározása. Metilénkék módszer. Brüsszel, 2013. 15 p.
- [5] MSZ EN 13043:2013 Kőanyaghalmozok (adalékanyagok) utak, repülőterek és más közforgalmú területek aszfaltkeverékeihez és felületi bevonataihoz. Brüsszel, 2013. 52 p.
- [6] Prah, Scott: Optical absorption of methylene blue, Oregon Medical Laser Center, URL: <http://omlc.org/spectra/mb/> Letöltve: 2015.02.10.
- [7] Puchard Zoltán 2006: Útépitési Zúzottkövekkel szemben támasztott követelmények, Építőanyag 58. évf. 4. szám, pp. 123-125.
- [8] Semi-automated methylene blue tester (T0054). Controlab, URL: <http://www.controlab.net/component/jdownloads/finish/17-aggregates/73-semi-automated-methylene-blue-tester-t0054/0> Letöltve: 2015.02.10.